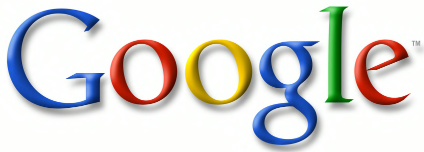


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Arkiv för kemi, mineralogi och geologi

Kungl. Svenska vetenskapsakademien

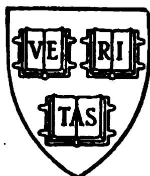
Digitized by Google

AA
7599

LSoc 4321.42

Bound

HARVARD UNIVERSITY



DEPARTMENT OF
GEOLOGICAL SCIENCES
LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV

FÖR

KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI

UTGIFVET AF

K. SVENSKA VETENSKAPS-AKADEMIEN

BAND 1

MED 22 AFHANDLINGAR

STOCKHOLM
KUNGL. BOKTRYCKERIET. P. A. NORSTEDT & SÖNER
1903—1904

Digitized by Google

L Soc 4321.4.2

1297.3

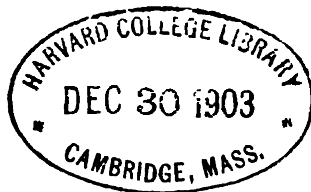
Digitized by Google

FÖRSTA BANDETS INNEHÅLL.

Digitized by Google



Digitized by Google



L Soc 4321.42

The academy of

ARKIV

FÖR

KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI

UTGIFVET AF

Stockholm-

K. SVENSKA VETENSKAPS-AKADEMIEN

BAND 1

HÄFTE 1

STOCKHOLM
P. A. NORSTEDT & SÖNER

BERLIN
R. FRIEDLÄNDER & SOHN
11 CARLSTRASSE

LONDON
WILLIAM WESSLEY & SON
28 ESSEX STREET, STRAND

PARIS
PAUL KLINCKSIECK
3 RUE CORNEILLE

1903

Digitized by Google

Die Publikationen »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» sowie »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», von welchen bz. 59 und 28 Oktav-Bände erschienen sind, wurden mit dem Jahr 1902 eingestellt. An deren Stelle werden vier verschiedene Fachschriften und ein Jahrbuch von der Akademie herausgegeben unter folgenden Namen:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Dagegen werden die »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar» nach wie vor und zwar nach dem bis jetzt befolgten Plane erscheinen.

The publication of »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» and »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», of which 59 and 28 octavo volumes respectively have been issued, will not be continued. A yearbook and four publications, dealing with special branches of science, will be published instead. These four publications are named:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

The »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», 4to, will continue to be issued on the same plan as hitherto.

A partir de l'année 1903 le »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» ainsi que le »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», dont 59 et 28 volumes ont été publiés, cesseront de paraître. Ces deux publications seront remplacées par quatre différents recueils spéciaux et par un annuaire. Les quatre recueils seront intitulés:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Les »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», ou Memoires in quarto, continueront à paraître comme par le passé.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Om några af de fysikaliskt-kemiska egenskaperna hos vattenlösningar af salter af Lantan, Cerium och Thorium

af

KNUT HOLMBERG.

Med 16 textfigurer.

Meddelad den 14 januari 1903.
Granskad af O. PETTERSSON och P. KLASON.

Inledning.

De fysikaliskt-kemiska egenskaper hos salter af lantan, cerium och thorium, som jag upptagit till behandling, äro:

I den elektrolytiska sönderdelningsspänningen.
II den elektrolytiska ledningsförmågan.
III hydrolysen.

Vid sönderdelningsförsöken har jag hållit mig till ifrågavarande metallers klorider, då däremot försöken öfver den elektrolytiska ledningsförmågan och hydrolysen äfven omfatta sulfaten. Materialen, från hvilka jag utgått, ha varit La_2O_3, CeO_2 samt $Th(NO_3)_4$. Det sistnämnda, som finnes rent i handeln, har inköpts från firman EKECRANTZ & C:o. De båda förra ha godhetsfullt ställts till mitt förfogande af Prof. P. T. CLEVE.

Föreliggande undersökning påbörjades hösten 1901 och är utförd å Kungl. Tekniska Högskolans elektrokemiska laboratorium, och är det mig en kär plikt, att till dess föreståndare Lektoren D:r W. PALMÆR framföra mitt hjärtliga tack för så väl uppslaget till ämnet som ock de många värdefulla råd, han gifvit, och det intresse, han städse visat under arbetets gång.

Digitized by Google

Framställning af de för beredning af normallösningarna använda salterna.

1. *Lantansulfatet* framställdes genom att upplösa lantanoxid i utspädd svafvelsyra. Lösningen afdunstades till kristallisation. Det erhållna sulfatet befriades från svafvelsyran genom upprepade omkristallisationer, och befanns vid analys hafva sammansättningen $La_2(SO_4)_3 + 9H_2O$.

2. *Lantankloriden* erhölls genom sulfatets fällning med beräknad mängd bariumklorid.

3. *Cerosulfatet* bereddes genom upphettning af ceriumdioxiden med koncentrerad svafvelsyra. Sedan öfverskottet af svafvelsyran afrykts, upplöstes återstoden i 0-gradigt vatten. Vid upphettning på vattenbad utkristalliserade ett sulfat, som vid analys befanns innehålla $5H_2O$.

4. *Cerokloriden* framställdes ur sulfatet genom fällning med beräknad mängd bariumklorid.

5. *Thoriumsulfatet* erhölls genom att till nitratet sätta svafvelsyra vid en temperatur ej understigande 47°. Det härvid utkristalliserade sulfatet, $Th(SO_4)_2 + 4H_2O$, tvättades med kokhett vatten och omkristalliserades upprepade gånger.

6. *Thoriumkloriden* fås ur sulfatet på analogt sätt som lantan- och cerokloriden.

Man kan nu direkt på grund af löslighetsförhållandena erhålla 1 — *n*-lösning af lantansulfatet, men ej af cero- och thoriumsulfatet. Jag har därför vid bestämningarna af ledningsförmågan och hydrolysen ej velat framställa kloriderna af Ce och Th som 1-normala genom afdunstning, utan hållit mig till utspädningar, som direkt kunna erhållas af det skäl, att lätt litet saltsyra äfven vid försiktig afdunstning kan bortgå och på detta vis förrycka försöksresultaten. Vid sönderdelningsförsöken har jag emellertid gjort detta på grund däraf, att denna förlust af saltsyra, om den inträffar, ej här är af någon betydelse och därför, att vid sönderdelningsförsöken saltet i fråga bör vara, enligt Glaser (se längre fram) tillstädes i relativt stor mängd.

Digitized by Google

I. Den elektrolytiska sönderdelningsspänningen.

Försöksanordning.

Nedanstående schematiska teckning visar den anordning, jag vid försöken använde.

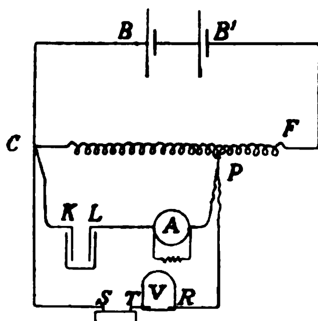


Fig. 1.

B B' är ett ackumulatorsbatteri bestående af tvänne ackumulatorer på 2 volt hvardera, kopplade i serie. Den elektriska strömmen går från den positiva polen *B* till *C*, där den grenar sig genom tre ledningar och passerar dels genom ett varierbart motstånd *CF* bestående af en manganintråd upplindad på en vridbar rulle, dels genom sönderdelningskärlet *KL* och ampèremetern *A*, där hvarje delstreck betyder 0,000001 ampère, dels ock genom millivoltmetern *V*, till kontakten *P* samt därifrån tillbaka till ackumulatorerna. Mellan ampèremeterns båda klämskrufvar är shunt insatt, som bestod af en reostat, och kunde sålunda efter behof förändras. Framför millivoltmetern var ett förståndsmotstånd på 99 Ohm insatt. Det jag vill mäta är utslagen på ampèremetern för vissa elektromotoriska krafter mellan *K* och *L*. Utslaget på voltmetern är faktiskt elektromotoriska kraften mellan *T* och *R*. Följaktligen elektromotoriska kraften mellan *S* och *R*, då motståndet i *V* är 1 Ohm, 100 ggr större. Elektromotoriska kraften mellan *S* och *R* kan sättas lika med densamma mellan *C* och *P*, emedan motståndet i tilledningarne *SC* och *RP* uppgingo blott till 0,05 Ohm, d. v. s. för en spänning af 2 volt måste korrektionstermen 0,001 volt införas. Denna korrektionsterm

Digitized by Google

är emellertid ej af någon betydelse, då elektromotoriska kraften för sönderdelningsspänningen blott bestämmes på 0,01 volt när, som synes af försöken längre fram. Elektromotoriska kraften mellan *C* och *P* är vidare lika med elektromotoriska kraften mellan *K* och *L*, korrigerad för spänningsfallet i ampèremetern och dess till- och biledningar. Denna korrektion har jag utfört vid hvarje särskildt fall, emedan, som jag förut påpekat, shunten har varierat något. Ampèremeterns motstånd var 125 Ohm.

Sönderdelningskärlet bestod, som fig. (2) visar, af tvenne cylindriska kärl

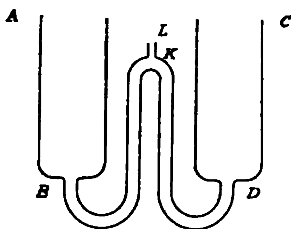


Fig. 2.

AB och *CD* förenade med hvarandra genom röret *BKD*. Vid *K* var ett sidorör insmält. Cylindrarna *AB*:s och *CD*:s dimensioner voro: höjd 6,5 cm., diameter 3,0 cm. Röret *BKD*:s längd var 16 cm. och diameter 0,75 cm.

Elektroderna bestodo här liksom vid GLASER's[1] försök af ett stort platineradt Pt-bleck och en fin Pt-spets. Pt-blecket, som skulle tjäna som elektrod rengjordes först ytterst noggrant genom behandling med salpetersyra, natronlut, utspädd saltsyra och sist destilleradt vatten. Sedan verkställdes platineringen på det sätt, som angifves i KOHLRAUSCH: Leitvermögen der Elektrolyte. När utfällningen var verkställd, nedsattes blecket i af svafvelsyra surgjordt vatten och fick här tjänstgöra som katod vid sönderdelning. Den på blecket utfällda *H*-gasen neutraliserar då de gaser, som Pt-blecket förut okluderat. Blecket afspolades sedan med varmt destilleradt vatten och var nu färdigt att begagnas. Dess dimensioner voro: höjd 5 cm., bredd 4,5 cm., tjocklek 0,01 mm. Den andra

[1] Zeitschrift für Elektrochemie B. 4.

Digitized by Google

elektroden bestod af en fin Pt-tråd insmält i ett glasrör, så att en spets af 5 mm. befann sig utanför detsamma.

Sönderdelningsförsöken äro, som förut påpekats, utförda på La:s, Ce:s (trevärdigt) och Th:s klorider. Då jag nu vill hafva reda på sönderdelningsspänningarna för dessa metaller, gäller det sålunda att studera de katodiska fenomenen, och följaktligen bör Pt-spetsen vara katod och det platinerade Pt-blecket anod. Genom att leda Cl-gas, som erhölls genom elektrolytisk utfällning ur en 20 % lösning af HCl, kring det platinerade blecket okluderades densamma, och blecket hölls ständigt mättadt med Cl. Pt-spetsen och Pt-blecket befunno sig en i hvardera af cylindrarna *AB* och *CD*, så att ungefär 4 mm. af Pt-spetsen var i vätskan samt $^4/_5$ af blecket. Kring Pt-blecket var vätskan vid alla mina försök 1-n HCl; och kring Pt-spetsen en 1-n lösning af den klorid, som skulle undersökas, surgjord med ungefär 0,1-n HCl. Skälet för dessa anordningar var följande. Vid elektrolysen utfälles Cl-gas vid positiva polen, här Pt-blecket. Denna gas oxiderar, om vi hafva kloriden i hela kärlet, saltet till, låt vara obeständiga, föreningar af ett högre mättningsstadium. Det gifves nämligen högre oxider af både La, Ce och Th än La_2O_3, Ce_2O_3 och ThO_2. Elektrolytiskt ger sig denna oxidationsprocess tillkänna genom ett ganska kraftigt utslag på ampèremetern för små volttal, innan sönderdelningsspänningen är uppnådd. Detta missförhållande undvikes fullständigt genom den anordning, jag begagnat. Den klorid, som skall undersökas, surgöras med HCl för att, som GLASER påpekat, full homogenitet skall råda i vätskan.

Skiljeytan mellan vätskorna är vid *K*. Genom att anbringa sidoröret *KL* sker påfyllningen af vätskorna på ett synnerligen enkelt och bekvämt sätt. För att undvika diffusionen så mycket som möjligt var vid *B* en bomullssudd insatt. Vid skiljeytan mellan vätskorna uppstår emellertid en elektromotorisk kraft, men denna uppgår blott till några tusendels volt, så att den ej har någon inverkan på bestämningarna.

Alla försöken äro utförda med sönderdelningskärlet nedsatt i en termostat, och temperaturvariationen under försöken öfversteg ej 0°,2, en variation af ingen betydelse, emedan temperaturkoefficienten för sönderdelningsspänningen är ofantligt liten. Försöken hafva utförts vid 18°,0.

Digitized by Google

Mätningarna göras nu på det sätt (se fig. 1) att genom det variabla motståndet *CF* frambringas potentialdifferenserna 0,1, 0,2, 0,3 ...... volt och på ampèremetern afläsas de motsvarande värdena på den relativa strömstyrkan. Man finner då, att till en början erhålles intet eller ringa utslag, men vid en viss potentialdifferens gör ampèremetern ett kraftigt utslag, som sedan ökas med stigande volttal. Genom att anbringa potentialdifferens och strömstyrka som koordinater i ett rätvinkligt axelsystem, fås sönderdelningspunkten eller sönderdelningspunkterna.

Jag har här vid mina försök skarpt utsatt knäen i kurvorna mot det verkliga förhållandet af det praktiska skäl, att de, allra helst vid flera sönderdelningspunkter, blifva lättare att iakttaga och mera fixerade.

Försöken.

Tabell I.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 1-n $LaCl_3$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. *e*	Den observerade strömstyrkan. *i*	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,0	0,0
0,9	0,0	1,0
1,0	0,1	0,0
1,1	0,1	0,0
1,2	0,1	1,0
1,3	0,2	0,0
1,4	0,2	3,0
1,5	0,5	7,0
1,6	1,2	7,0
1,7	1,9	7,0
1,8	2,6	14,0
1,9	4,0	30,0
2,0	7,0	37,0
2,1	10,7	33,0
2,2	14,0	38,0
2,3	17,8	34,0
2,4	21.2	

Digitized by Google

Af värdena på $\frac{di}{de}$ se vi ett skarpt tilltagande i i mellan 1,4 och 1,5 samt mellan 1,8 och 1,9 volt. Observationsresultatet grafiskt framställdt ses af nedanstående kurva.

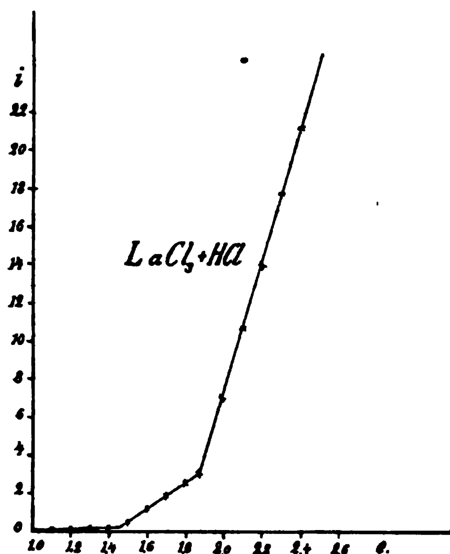


Fig. 3.

Ur kurvan fås genast följande värden på sönderdelningsspänningarna:

För HCl 1,46 volt.
samt för $LaCl_3$ 1,87 » .

Korrigeradt för spänningsfallet i ampèremetern med shunt samt tilledningarna blir sönderdelningsspänningen för

$LaCl_3$ 1,85 volt.

Dessa försök äro upprepade ett 10-tal gånger och följande tabell återger desamma. (Alla dessa värden äro korrigerade).

Tabell II.

Försök.	$LaCl_3$:s sönderdelnings-spänning.	Försök.	$LaCl_3$:s sönderdelnings-spänning.
1	1,85	6	1,86
2	1,87	7	1,85
3	1,86	8	1,88
4	1,86	9	1,86
5	1,84	10	1,88

Medium 1,86 volt. Medelfelet = ± 0,0013 volt.

Digitized by Google

För att vara fullt säker om att 1,86 volt är sönderdelningspunkten, elektrolyserades dels vid en punkt liggande 1 à 2 tiondels volt under den förra, då ingen fällning vid negativa polen erhölls, dels ock vid en spänning öfverskjutande sönderdelningspunkten med 1 à 2 tiondels volt, då en hvit fällning (La-hydrat) bildas vid negativa polen.

Tabell III.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 1-n $CeCl_3$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. e	Den observerade strömstyrkan. i	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0.0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	1,0
0,8	0,1	0,0
0,9	0,1	1,0
1,0	0,2	1,0
1,1	0,3	7,0
1,2	1,0	12,0
1,3	2,2	14,0
1,4	3,6	44,0
1,5	8,0	46,0
1,6	12,6	

I värdena på $\frac{di}{de}$ finnes stora språng mellan 1,1 och 1,2 samt mellan 1,4 och 1,5 volt. Den grafiska framställningen gestaltar sig på nedanstående sätt.

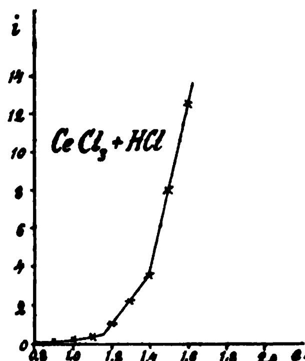


Fig. 4.

Ur kurvan får man sönderdelningspunkterna:

För HCl 1,40 volt.
» $CeCl_3$ 1,15 » .

$CeCl_3$:s korrigerade värde är:

1,15 volt.

En serie af samma bestämningar som ofvan visar

Tabell IV.

Försök.	$CeCl_3$:s sönderdelnings-spänning.
1	1,12
2	1,10
3	1,15
4	1,10
5	1,18
6	1,14
7	1,12
8	1,18
9	1,11
10	1,12

Medium: 1,12 ± 0,0015 volt.

Vid elektrolys med en spänning öfver sönderdelningspunkten för $CeCl_3$ erhölls alltid närmast elektroden ett svartblått anflog, men ofvanpå detta var fällningen af ljusare färg (gulhvit). JOLIN[1] säger i sin afhandling: »Vid elektrolys af ceriumsalter (klorcerium och cerosulfat) erhöllo BERZELIUS och HISINGER icke metall utan endast sesquioxid vid den negativa polen. ERK däremot uppgifver, att han erhållit metall vid elektrolys af koncentrerad sulfatlösning såsom ett ringa svart anflog på den till pol tjänande platinatråden.» Mig synes det som metall alltid till någon del bildades. Detta af det skäl, att sönderdelningspunkten ligger under den för motsvarande saltsyrelösning. Att närmare undersöka detta förhållande har likväl icke ingått i planen för detta arbete.

[1] Bih. till K. Sv. Vet.-Akad. Handl. Band 2 N:o 14.

Digitized by Google

Tabell V.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 1-n $ThCl_4$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. e	Den observerade strömstyrkan. i	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,0	0,0
0,9	0,0	0,0
1,0	0,0	2,0
1,1	0,2	1,0
1,2	0,3	1,0
1,3	0,4	4,0
1,4	0,8	7,0
1,5	1,5	7,0
1,6	2,2	7,0
1,7	2,9	30,0
1,8	5,9	30,0
1,9	8,9	31,0
2,0	12,0	30,0
2,1	15,0	

Här ligger ökningen i $\frac{di}{de}$ mellan 1,3 och 1,4 volt samt mellan 1,7 och 1,8 volt, och den grafiska framställningen får följande utseende.

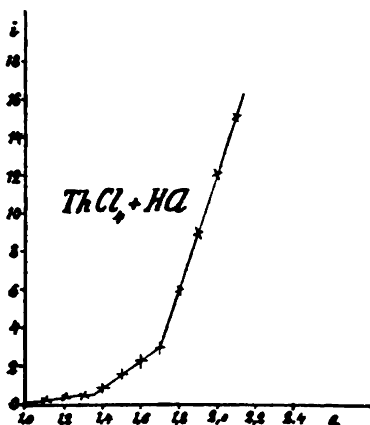


Fig. 5.

Digitized by Google

I detta fall ligga sönderdelningspunkterna:

För HCl vid 1,36 volt.

» $ThCl_4$ » 1,70 » .

Det korrigerade värdet är här för $ThCl_4$ 1,68 volt.

Värdena på sönderdelningsspänningen för flera upprepade försök finnas i

Tabell VI.

Försök.	Sönderdelningsspänningen för ThC_4.	Försök.	Sönderdelningsspänningen för ThC_4.
1	1,69	6	1,70
2	1,71	7	1,70
3	1,70	8	1,67
4	1,68	9	1,68
5	1,68	10	1,69

Medium: 1,69 ± 0,0013 volt.

Liksom i föregående fall, utfördes elektrolys af den sura lösningen med både lägre och högre spänning än 1,69 volt. I senare fallet fås en hvit fällning (Th-hydrat), i det förra ingen.

Äfven vid blandningar af olika metallsalter blifva sönderdelningspunkterna skarpt framträdande, som nedanstående försök ge vid handen.

Tabell VII.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 0,5-n. $LaCl_3$ + 0,5-n. $CeCl_3$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. e	Den observerade strömstyrkan. i	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,0	0,0
0,9	0,0	1,0
1,0	0,1	0,0
1,1	0,1	4,0
1,2	0,5	10,0
1,3	1,5	10,0
1,4	2,5	18,0
1,5	4,3	17,0
1,6	6,0	18,0
1,7	7,8	18,0
1,8	9,6	30,0
1,9	12,6	74,0
2,0	20,0	70,0
2,1	27,0	

Digitized by Google

I enlighet med tabellen uppritas kurvan, som synes nedan

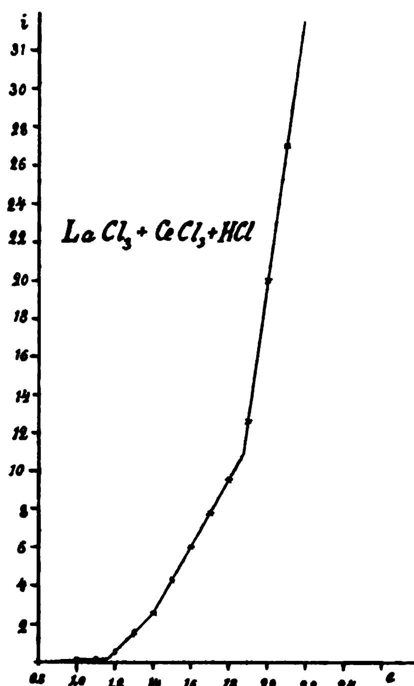


Fig. 6.

Sönderdelningspunkterna blifva:

För HCl 1,40 volt.
» $CeCl_3$ 1,18 » .
» $LaCl_3$ 1,88 » .

Korrigerade:

$CeCl_3$ 1,18 volt.
$LaCl_3$ 1,87 » .

Tabell VIII.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 0,5-n. $LaCl_3$ + 0,5-n. $ThCl_4$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. e	Den observerade strömstyrkan. i	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0

Digitized by Google

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 0,5-n. $LaCl_3$ + 0,5-n. $ThCl_4$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. *e*	Den observerade strömstyrkan. *i*	$\frac{di}{de}$
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,1	0,0
0,9	0,1	0,0
1,0	0,1	1,0
1,1	0,2	1,0
1,2	0,3	1,0
1,3	0,4	0,0
1,4	0,4	6,0
1,5	1,0	15,0
1,6	2,5	15,0
1,7	4,0	24,0
1,75	5,2	30,0
1,8	6,7	53,0
1,9	12,0	130,0
2,0	25,0	

Motsvarande grafiska framställning blir följaktligen här

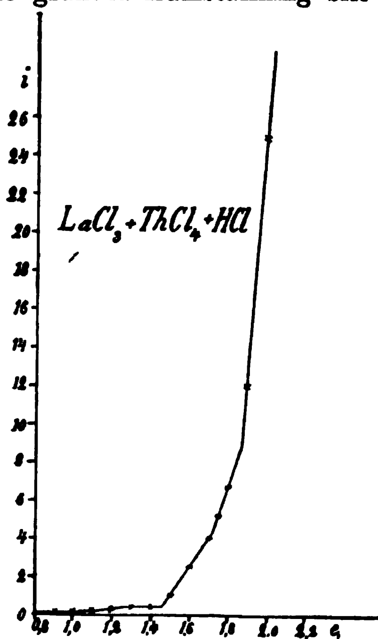


Fig. 7.

Digitized by Google

Sönderdelningspunkterna blifva:

För HCl 1,46 volt.
» $ThCl_4$ 1,71 » .
» $LaCl_3$ 1,88 » .

Korrigerade:

$ThCl_4$ 1,70 volt.
$LaCl_3$ 1,87 » .

Tabell IX.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur 0,5-n. $CeCl_3$ + 0,5-n. $ThCl_4$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt. e	Den observerade strömstyrkan. i	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,5	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,0	1,0
0,9	0,1	0,0
1,0	0,1	0,0
1,1	0,1	3,0
1,2	0,4	10,0
1,3	1,4	11,0
1,4	2,5	30,0
1,5	5,5	30,0
1,6	8,5	25,0
1,7	11,0	50,0
1,8	16,0	75,0
1,9	23,5	82,0
2,0	31,7	

Digitized by Google

Återgifvandet af tabellen grafiskt ses nedan

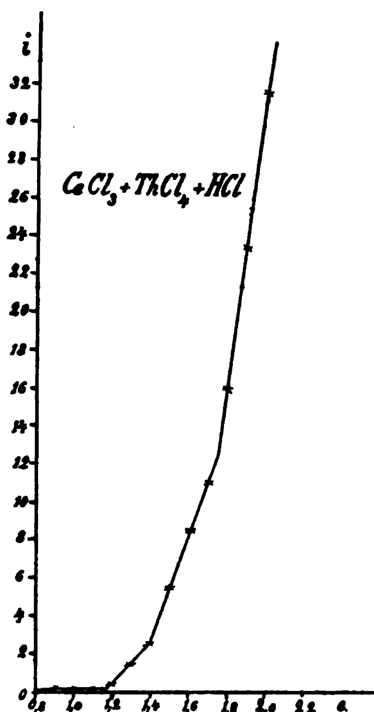


Fig. 8.

Sönderdelningspunkterna äro:

För	HCl	1,40	volt.
»	$CeCl_3$	1,16	».
»	$ThCl_4$	1,74	».

Korrigerade:

$CeCl_3$	1,16	volt.
$ThCl_4$	1,73	».

Vi komma nu slutligen till det försök, då alla tre kloriderna i ekvivalenta mängder voro sammanblandade.

Digitized by Google

Tabell X.

Försök öfver sönderdelningsspänningen för sur $^1/_8$-n. $LaCl_3$ + $^1/_8$-n. $CeCl_3$ + $^1/_8$-n. $ThCl_4$.		
Den anlagda elektromotoriska kraften i volt *e*	Den observerade strömstyrkan. *i*	$\frac{di}{de}$
0,0	0,0	0,0
0,1	0,0	0,0
0,2	0,0	0,0
0,3	0,0	0,0
0,4	0,0	0,0
0,6	0,0	0,0
0,7	0,0	0,0
0,8	0,0	1,0
0,9	0,1	0,0
1,0	0,1	0,0
1,1	0,1	4,0
1,2	0,5	5,0
1,3	1,0	5,0
1,4	1,5	15,0
1,5	3,0	20,0
1,6	5,0	20,0
1,7	7,0	42,0
1,75	9,1	58,0
1,8	12,0	125,0
1,9	24,5	210,0
1,95	35,0	180,0
2,0	44,0	

Den grafiska framställningen ter sig i detta fall på följande sätt.

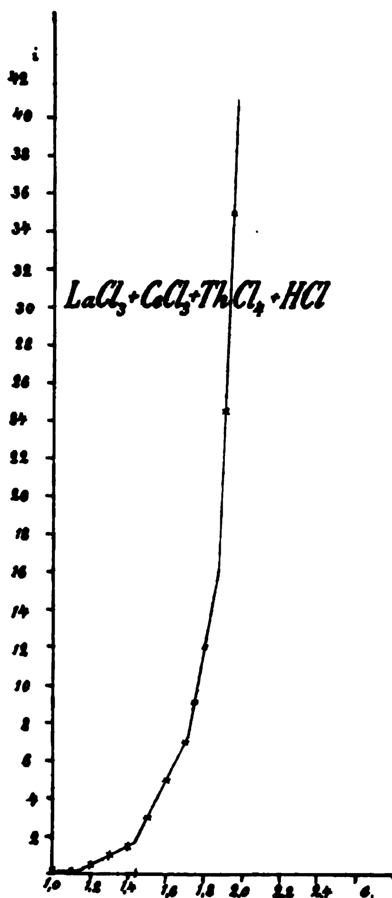


Fig. 9.

Sönderdelningspunkterna ligga i detta fall:

För HCl	vid	1,42	volt.
» $LaCl_3$	»	1,88	»
» $ThCl_4$	»	1,72	»
» $CeCl_3$	»	1,14	»

De korrigerade värdena blifva:

För $LaCl_3$	1,87	volt.
» $ThCl_4$	1,71	»
» $CeCl_3$	1,14	

Digitized by Google

Som medelvärde på sönderdelningsspänningarna hafva vi funnit:

För 1-n. $LaCl_3$ 1,86 volt.
» 1-n. $CeCl_3$ 1,12 »
» 1-n. $ThCl_4$ 1,69 »

Men som bekant, är

$$S_{K,A} = S_K + S_A .$$

Sättes här

$$S_{Cl} = -1,31 \text{ volt},$$

erhålles följaktligen

$$S_{La} = 0,55 \text{ volt},$$
$$S_{Ce} = -0,19 \text{ volt},$$
$$S_{Th} = 0,38 \text{ volt}.$$

Sönderdelningsspänningarna hafva från termokemiens och reaktionslärans ståndpunkt sin stora betydelse, men äfven i kvalitativt och kvantitativt afseende förtjäna de att uppmärksammas. Betrakta vi nämligen tabellerna (VII, VIII, IX, X) med åtföljande grafiska framställningar, se vi, att häruti måste ligga en metod att kvalitativt visa upp, om en metall i någorlunda stor mängd är till finnandes i en lösning, äfven ock visa, om en metall är enkel eller icke, ty i senare fallet måste det existera flera sönderdelningspunkter. Men frågan om sönderdelningsspänningen har icke blott denna kvalitativa sida utan fastmer den kanske ännu viktigare, att härigenom kunna separera olika metallsalter från hvarandra. Vi veta, att det ännu icke ges någon metod att i en operation skilja de sällsynta jordarterna från hvarandra, utan man är för närvarande hänvisad till mer eller mindre besvärliga kemiska fraktioneringsmetoder. Huruvida frågan kan få en lösning på elektrolytisk väg med tillhjälp af sönderdelningsspänningarna är ännu för tidigt att yttra sig om, då inga försök i den vägen ännu företagits. Grundvalen för dylika försök är emellertid den, att sönderdelningspunkten för hvarje metallsalt af en viss utspädning är en fixerad punkt. Att med tillhjälp af den elektriska strömmen söka separera de sällsynta jordarterna från hvarandra har varit underkastadt försök af KRÜSS.[1] KRÜSS' försök gällde erbinjordarna. Han stödde sig emellertid ej på ofvannämnda grundval, utan

[1] Zeitschrift Anorg. Chemie, B. III, Heft. 5.

Digitized by Google

använde strömmen blott som fraktioneringsmetod, då naturligtvis, om man har en lösning af flera salter, den faller relativt ymnigast, som har den lägsta sönderdelningsspänningen; men på denna väg kan gifvetvis ej något fullständigt resultat uppnås.

Som sagdt äro dessa bestämningar öfver sönderdelningsspänningen företagna på uppmaning af Lektor PALMÆR,[1] och de utgöra grundvalen för de separationsförsök, som senare komma att utföras.

Teoretisk behandling af den grafiska framställningen af sönderdelningsspänningarna.

Då vi betrakta den grafiska framställningen af sönderdelningsförsöken, ligger den frågan nära till hands: huru böra dessa återgifvas för att sönderdelningspunkterna skola skarpast framkomma?

Låt *ABCD* vara katodkurva för en blandning af tvenne metallsalter af samma negativa radikal.

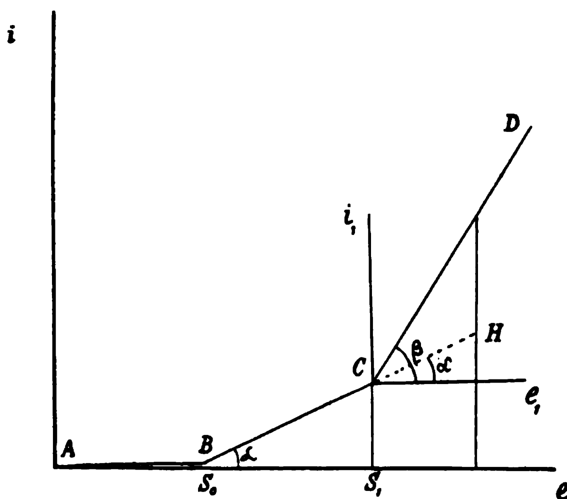


Fig. 10.

Vi antaga sönderdelningspunkten för det ena saltet vara S_0, för det andra S_1. Koordinattransformationen och de införda beteckningarna synas å figuren. Frågan blir följaktligen

[1] Jfr Svensk Kemisk Tidskrift 1900.

den, hvilket värde skall α och β hafva för att $\beta - \alpha$ skall vara ett maximum.

Vi hafva följande ekvationer för linjerna CH och CD respektive

$$i_1 = ae_1 ; \qquad (1)$$

$$i_1 = (1 + k)ae_1 ; \qquad k > 0 \qquad (2)$$

hvaraf

$$\operatorname{tg} \alpha = a ; \qquad (3)$$

$$\operatorname{tg} \beta = (1 + k)a . \qquad (4)$$

Alltså

$$\alpha = \operatorname{arctg} a ; \qquad (5)$$

$$\beta = \operatorname{arctg} (1 + k)a ; \qquad (6)$$

och

$$\beta - \alpha = \operatorname{arctg} (1 + k)a - \operatorname{arctg} a . \qquad (7)$$

Sätta vi

$$\beta - \alpha = z$$

gäller det sålunda att söka maximum för z.

$$\frac{dz}{da} = \frac{-(1+k)}{1 + (1+k)^2a^2} - \frac{-1}{1 + a^2} . \qquad (8)$$

Följaktligen för att z skall vara maximum.

$$\frac{1 + k}{1 + (1 + k)^2a^2} = \frac{1}{1 + a^2} ; \qquad (9)$$

hvarur

$$a = \frac{1}{\sqrt{1 + k}} ; \qquad (10)$$

och härur erhålles

$$\alpha = \operatorname{arctg} \frac{1}{\sqrt{1 + k}} ; \qquad (11)$$

$$\beta = \operatorname{arctg} \sqrt{1 + k} . \qquad (12)$$

Dessa värden på α och β äro således de mest fördelaktiga, hvarför de böra anbringas i kurvan.

Detta bevis kan nu generaliseras till hur många komponenter i lösningen som helst. Betecknas de motsvarande vinklarna med α_1, $\alpha_2 \ldots \alpha_n$, erhålla vi på samma sätt som förut

Digitized by Google

$$\left.\begin{aligned}
\operatorname{tg}\alpha_1 &= a \\
\operatorname{tg}\alpha_2 &= (1 + k_2)a\,;\ k_2 > 0 \\
\operatorname{tg}\alpha_3 &= (1 + k_2 + k_3)a\,;\ k_3 > 0 \\
&\text{— — — — — — — —} \\
\operatorname{tg}\alpha_n &= \sum_{n=1}^{n} k_n a\,;\ \text{för } k_1 = 1\,,\ k_n > 0
\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

hvaraf

$$\alpha_n = \operatorname{arctg}\sum_{n=1}^{n} k_n a\,; \qquad k_1 = 1\,. \tag{14}$$

Denna formel innefattar alla de andra för

$$n = 1\,,\ 2 \ldots n\,.$$

Frågan blir sålunda här, för hvilket värde på α_n och α_1 blir

$$\alpha_n - \alpha_1 = \operatorname{arctg}\sum_{n=1}^{n} k_n a - \operatorname{arctg} a\,; \tag{15}$$

ett maximum.

Sättes

$$\alpha_n - \alpha_1 = z\,;$$

få vi

$$\frac{dz}{da} = \frac{-\sum\limits_{n=1}^{n} k_n}{1 + \left(\sum\limits_{n=1}^{n} k_n\right)^2 a^2} - \frac{-1}{1 + a^2}\,; \tag{16}$$

hvarur, då z har sitt maximum,

$$a = \frac{1}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n} k_n}}\,; \tag{17}$$

och hvaraf enligt (13)

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_1 &= \operatorname{arctg}\frac{1}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n} k_n}}\,; \\
\alpha_2 &= \operatorname{arctg}\frac{1 + k^2}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n} k_n}} = \operatorname{arctg}\frac{\sum\limits_{n=1}^{2} k_n}{\sum\limits_{n=1}^{n} k_n}\,;
\end{aligned}\right|$$

Digitized by Google

$$\left.\begin{aligned}
\alpha_3 &= \operatorname{arctg}\frac{1+k_2+k_3}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n}k_n}} = \operatorname{arctg}\frac{\sum\limits_{n=1}^{3}k_n}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n}k_n}}\,; \\
&- - - - - - - - - \\
\alpha_n &= \operatorname{arctg}\frac{\sum\limits_{n=1}^{n}k_n}{\sqrt{\sum\limits_{n=1}^{n}k_n}} = \operatorname{arctg}\sqrt{\sum_{n=1}^{n}k_n}\,.
\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Dessa α_1, $\alpha_2 \ldots \alpha_n$-värdena äro följaktligen de mest fördelaktiga, hvarför de böra anbringas i kurvan.

Skall man återgifva ett observationsresultat i kurva, går man till väga på följande sätt. En kurva med godtycklig anläggningsvinkel uppritas. Ur denna kunna k-värdena erhållas, och följaktligen enligt ofvan utförda teoretiska beräkning det fördelaktigaste värdet på anläggningsvinkeln α_1 beräknas. Kurvan uppritas nu i öfverensstämmelse härmed.

Äro exempelvis de positiva komponenternas antal 4 samt hafva vi funnit att $k_2 = k_3 = k_4 = 1$, erhålles enligt ofvanstående generella beräkning

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= \operatorname{arctg}\tfrac{1}{2}\,, \\
\alpha_2 &= \operatorname{arctg}1\,, \\
\alpha_3 &= \operatorname{arctg}\tfrac{3}{2}\,, \\
\alpha_4 &= \operatorname{arctg}2\,,
\end{aligned}$$

hvaraf

$$\begin{aligned}
\alpha_1 &= 26^\circ\ 34'\,, \\
\alpha_2 &= 45^\circ\ 0'\,, \\
\alpha_3 &= 56^\circ\ 19'\,, \\
\alpha_4 &= 63^\circ\ 26'\,.
\end{aligned}$$

Digitized by Google

II. Den elektrolytiska ledningsförmågan.

Försöken öfver den elektrolytiska ledningsförmågan omfatta, som jag förut påpekat, sulfaten och kloriderna af La, Ce (tre-värdigt) och Th. Af dessa har La-sulfatet förut behandlats af MUTHMANN[1] och La-kloriden af MUTHMANN och LEY,[2] under det att Ce:s och Th:s sulfat och klorider mig veterligt ej förut blifvit undersökta. Jag har emellertid upprepat MUTHMANN's och LEY's försök, alldenstund den förres material ej var fullt rent, utan jämte La äfven innehöll närliggande jordmetaller,[3] och äfven på grund af de relativt stora skiljaktigheterna i MUTHMANN's och LEY's bestämningar, hvilka olikheter ej blott kunna ha sin grund i att MUTHMANN's preparat var något förorenadt.[4]

Jag har vid försöken hållit mig till 1-n, där sådana direkt kunnat erhållas, $^1/_{10}$ n, $^1/_{100}$ n, $^1/_{500}$ n, $^1/_{1000}$ n samt $^1/_{2000}$ n lösningar. Vidare äro försöken utförda vid tvenne temperaturer, 18 och 0°, och härur har temperaturkoefficienten c beräknats enligt formeln

$$c = \frac{\Lambda_{18} - \Lambda_0}{t_{18} - t_0} \cdot \frac{1}{\Lambda_0},$$

där Λ_{18} och Λ_0 äro de respektive eqv. ledningsförmågorna vid t_{18} och t_0. Alla försöken vid 18,0° äro utförda i termostat, som under försöket ej varierade på 0,1°. Försöken vid 0° utfördes genom nedförande af ledningsförmågekärlet i smältande is. Ledningsförmågekärlen voro dylika med doppelektroder. Bestämningsmetoden var den vanliga, den KOHLRAUSCH'ska med växelström och telefon. Ledningsförmågebestämningarna hafva alltid blifvit korrigerade för H_2O:s ledningsförmåga. Vattnet utgjordes af det å laboratoriet tillgängliga destillerade utan att underkasta det någon reningsprocess, då detta på grund af detta vattens stora renhet är fullkomligt obehöfligt. Ledningsförmågan för H_2O vid 18,0° var 2,4 10^{-6} och vid 0° 1,4 10^{-6}. Siffrorna på ledningsförmågan i de följande tabellerna utgöra medium för ett 20-tal bestämningar.

---

[1] Ber. d. d. Chem. Ges. 31, 1833.

[2] Zeitschrift für Phys. Chemie B. 30, 286.

[3] LEY, loc. cit.

[4] Skiljaktigheterna mellan MUTHMANN's och LEY's bestämningar torde likväl blott ligga däri, att MUTHMANN's värden hänföra sig till de äldre enheterna för ledningsförmågan. Multipliceras de därför med 1,06, blir öfverensstämmelsen mellan dem och LEY's värden synnerligen god. Detta har likväl ej LEY uppmärksammat.

Digitized by Google

Försöken.

Tabell XI.

$^1/_6\ La_2(SO_4)_3$			
Normalitet.	Λ_{18}	Λ_0	c
1	12,48	8,72	0,0286
$^1/_{10}$	22,98	15,70	0,0258
$^1/_{100}$	40,96	27,88	0,0276
$^1/_{500}$	64,88	42,49	0,0286
$^1/_{1000}$	75,20	49,29	0,0292
$^1/_{2000}$	87,90	57,55	0,0298

Nedanstående tabell återger MUTHMANN's värden (multiplicerade, enligt hvad ofvan blifvit sagdt, med 1,06) samt dessa reducerade på samma temperatur och utspädningar, som vid mina försök användts.

Tabell XII.

$^1/_6\ La_2(SO_4)_3$			
v	Λ_{25}	$v_{(red)}$	$\Lambda_{18(red)}$
32	43,81		
64	51,66	100	47,02
128	58,25		
256	67,20	500	64,16
512	77,46		
1024	93,11	1000	76,66

Afvikelserna mellan $\Lambda_{18\ (red)}$ i tabell XII och Λ_{18} i tabell XI låta förklara sig af att MUTHMANN's preparat var, såsom förut anmärkts, förorenadt, samt att felet i temperaturkoefficienten är summan af felen i Λ_{18} och Λ_0. Dessutom bör påpekas att vid reduktionen genom kurvframställningen ett fel kan uppstå på 1 à 2 enheter i första decimalen i Λ.

Nedan finnes tabell XII grafiskt återgifven.

Digitized by Google

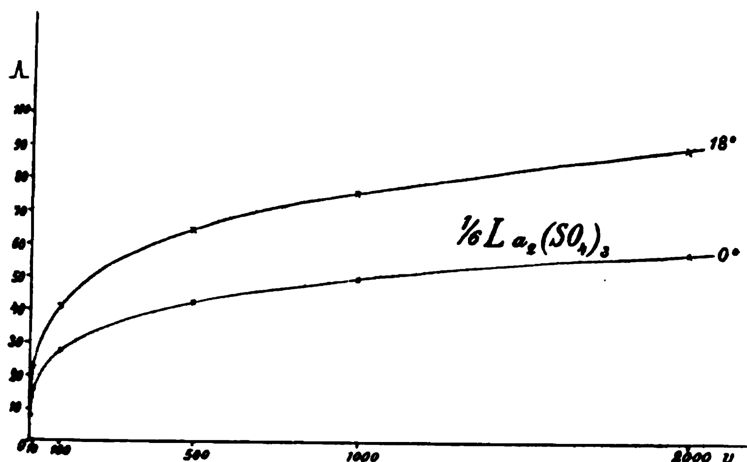


Fig. 11.

Tabell XIII.

$^1/_6\ Ce_2(SO_4)_3$			
Normalitet.	Λ_{18}	Λ_0	c
$^1/_{10}$	22,18	15,14	0,0257
$^1/_{100}$	42,16	28,80	0,0272
$^1/_{500}$	65,00	42,73	0,0289
$^1/_{1000}$	76,01	50,76	0,0276
$^1/_{2000}$	88,59	57,81	0,0296

Den grafiska framställningen blir i detta fall följande:

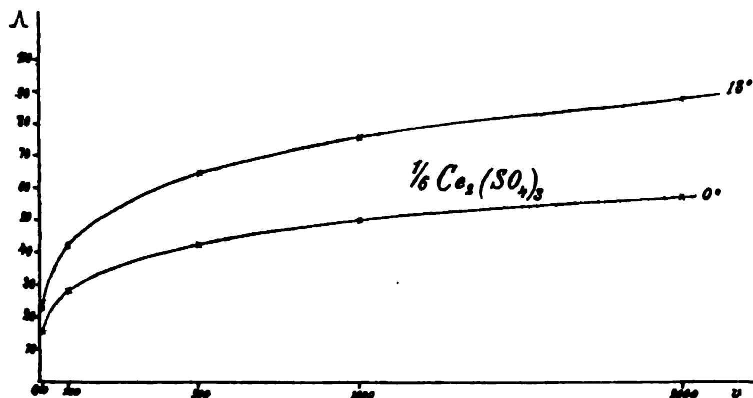


Fig. 12.

Digitized by Google

Tabell XIV.

$^1/_4$ Th(SO$_4$)$_2$			
Normalitet.	Λ_{18}	Λ_0	c
$^1/_{10}$	13,06	7,86	0,0368
$^1/_{100}$	33,97	19,97	0,0390
$^1/_{500}$	67,93	38,29	0,0430
$^1/_{1000}$	91,10	51,84	0,0421
$^1/_{2000}$	125,33	71,40	0,0420

Den motsvarande kurvan synes nedan.

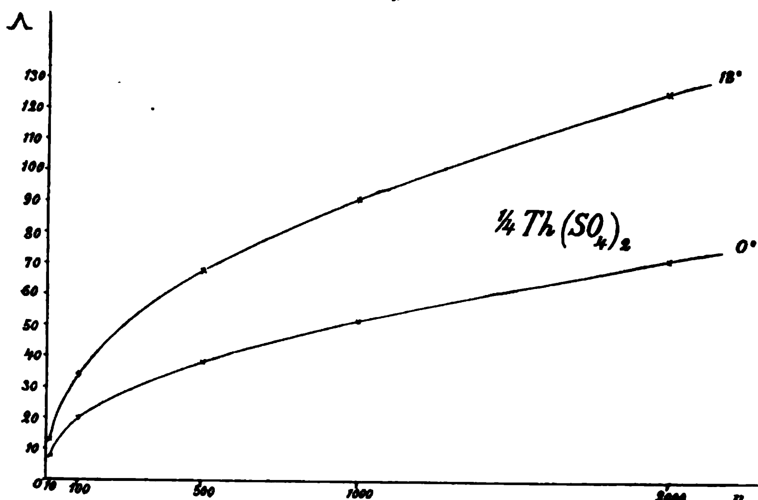


Fig. 13.

Betrakta vi den grafiska framställningen af ledningsförmågan hos dessa tre sulfat, se vi, att kurvorna för $La_2(SO_4)_3$ och $Ce_2(SO_4)_3$ äro synnerligen lika, under det att den för $Th(SO_4)_2$ är mycket afvikande från de förra. La- och Ce-sulfatens kurvor närma sig vid utspädningen till att blifva parallella vid de olika temperaturerna och att uppnå värdena för oändlig utspädning, under det att Th-sulfatets kurvor vid 18° och 0° alltmer aflägsna sig från hvarandra och äro vid $^1/_{2000}$ n. ännu långt från sina gränsvärden. Detta beroende på att $Th(SO_4)_2$ är starkt hydrolyseradt samt att hydrolysen tilltager med värmegraden. Att $La_2(SO_4)_3$ har större ledningsförmåga än $Ce_2(SO_4)_3$ vid $^1/_{10}$ n.-lösning, men mindre vid högre utspädningar har sin orsak, som vi sedermera skola se, äfven i hydrolysen.

Digitized by Google

Tabell XV.

Normalitet.	$^1/_3$ $LaCl_3$ Λ_{18}	Λ_0	c
1	28,98	20,62	0,0247
$^1/_{10}$	68,70	44,99	0,0298
$^1/_{100}$	93,79	57,92	0,0344
$^1/_{500}$	103,71	64,05	0,0344
$^1/_{1000}$	106,80	65,89	0,0345
$^1/_{2000}$	109,24	67,39	0,0345

Nedan återgifves en tabell, innehållande LEY's bestämning af $LaCl_3$:s ledningsförmåga, samt värdena på densamma reducerade på den temperatur och de utspädningar, jag vid mina försök begagnat.

Tabell XVI.

v	$^1/_3$ $LaCl_3$ Λ_{25}	$v_{(red)}$	$\Lambda_{18(red)}$
32	105,8		
64	112.1	100	93,48
128	118,0		
256	123,4	500	102,36
512	127,3		
1024	131,5	1000	105,52

Dessa värden i tabell XVI ge, som vi se, en synnerligen god öfverensstämmelse med de af mig funna (tabell XV), allra helst då hänsyn tages till de anmärkningar, jag förut framställt rörande reduktionen.

Den grafiska framställningen af tabell XV får följande utseende:

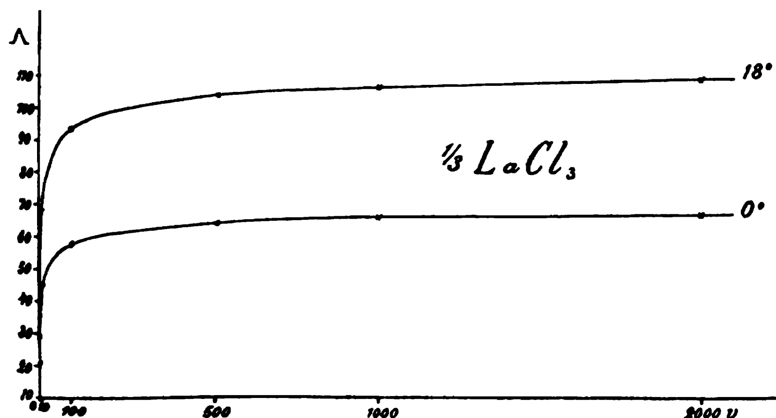


Fig. 14.

Tabell XVI.

$^1/_3$ $CeCl_3$			
Normalitet.	Λ_{18}	Λ_0	c
$^1/_{10}$	72,66	47,71	0,0291
$^1/_{100}$	98,65	62,74	0,0318
$^1/_{500}$	108,55	68,29	0,0327
$^1/_{1000}$	112,40	69,29	0,0346
$^1/_{2000}$	114,58	70,53	0,0347

Tabell XVI återgifven i kurva gestaltar sig på följande sätt.

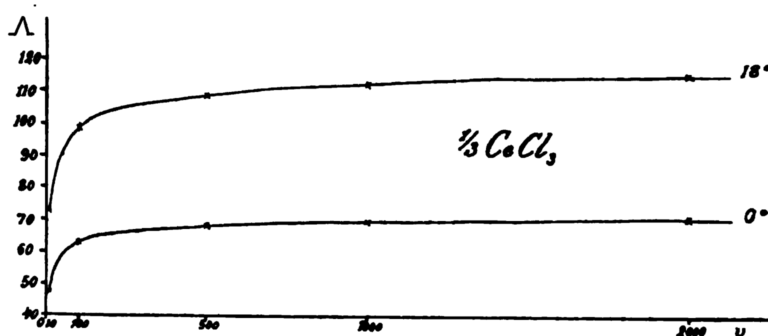


Fig. 15.

Tabell XVII.

$^1/_4$ $ThCl_4$			
Normalitet.	Λ_{18}	Λ_0	c
$^1/_{10}$	67,39	43,30	0,0309
$^1/_{100}$	98,11	58,71	0,0378
$^1/_{500}$	131,25	74,80	0,0419
$^1/_{1000}$	146,20	82,41	0,0430
$^1/_{2000}$	166,08	93,20	0,0434

Återgifvandet af tabell XVII grafiskt ses nedan.

Digitized by Google

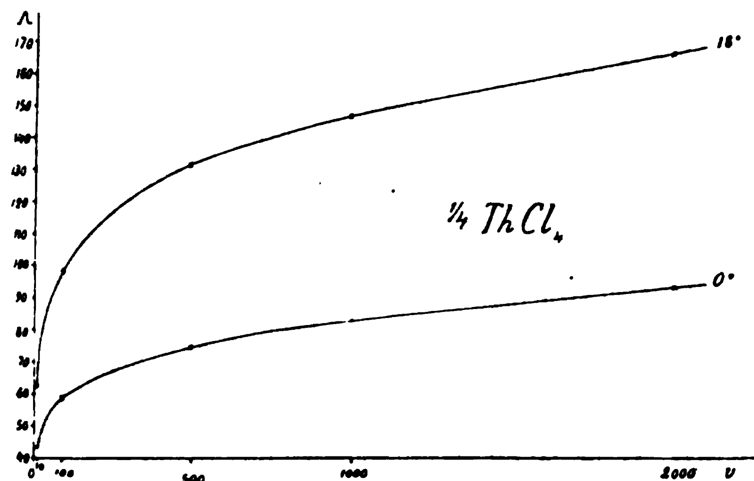


Fig. 16.

Hvad förut blifvit sagdt om sulfaten gäller i ännu högre grad om kloriderna.

Man kan finna approximativa Λ_∞ för dessa salter ur tabellerna med användande af ett förfaringssätt, som är anfört af KOHLRAUSCH. Kurvor uppritas med koordinaterna Λ och $\frac{1}{v}$. På detta sätt erhålles Λ_∞-värdena såsom skärningspunkter med Λ-axeln. Vi få på detta sätt de approximativa värdena

$$La_2(SO_4)_3 \begin{cases} 18^\circ \; \Lambda_\infty = 116. \\ 0^\circ \; \Lambda_\infty = 76. \end{cases}$$

$$Ce_2(SO_4)_3 \begin{cases} 18^\circ \; \Lambda_\infty = 122. \\ 0^\circ \; \Lambda_\infty = 80. \end{cases}$$

$$LaCl_3 \begin{cases} 18^\circ \; \Lambda_\infty = 112. \\ 0^\circ \; \Lambda_\infty = 69. \end{cases}$$

$$CeCl_3 \begin{cases} 18^\circ \; \Lambda_\infty = 118. \\ 0^\circ \; \Lambda_\infty = 72. \end{cases}$$

OSTWALD har visat, att normalt dissocierade och analogt byggda salter i den ekvivalenta ledningsförmågan mellan tvenne utspädningar visa en i det närmaste konstant differens Δ, som kan uttryckas genom formeln

Digitized by Google

$$\varDelta = \varDelta_\beta - \varDelta_\alpha = K n_1 n_2 ,$$

där n_1 = värdigheten hos anionen,
n_2 = värdigheten hos kationen, samt
K = konstant, bestämd för hvarje fall.

Denna regel är dock underkastad undantag, som kunna betingas af en abnorm dissociation. Äfven andra undantag finnas och hit hör den hydrolytiska dissociationen. Hafva vi t. ex. ett salt af en svag bas och en stark syra, visa $\varDelta$-värdena en hög stegring, beroende därpå, att den genom hydrolysen uppkomna syran har större ledningsförmåga än saltet. På grund häraf skulle man således kunna bestämma hydrolysens storlek approximativt. Den formel, LEY[1] använder härför, är

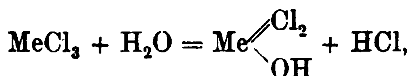
$$\alpha = (1 - x)\mu_1 + x\mu_2 ,$$

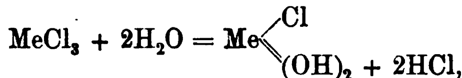
där α = det vid en viss utspädning funna värdet på ledningsförmågan, μ_1 = ledningsförmågan af det osönderdelade saltet, μ_2 = ledningsförmågan af den genom spaltningen uppkomna saltsyran.

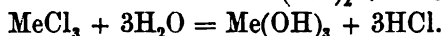
Ur föregående formel fås direkt

$$x = \frac{\alpha - \mu_1}{\mu_2 - \mu_1} .$$

Denna formel kan emellertid, synes det mig, ej äfven ur approximativ synpunkt anses tillfredsställande. Den tager nämligen ej någon hänsyn till det basiska salt, som jämte syran bildas vid hydrolysen. Hafva vi exempelvis en klorid af en 3-värdig metall, så sker spaltningen enligt någon eller några af formlerna:







Betecknas ledningsförmågan hos det basiska saltet eller summan af de basiska salten med μ_3, fås den teoretiskt fullt riktiga formeln

$$\alpha = (1 - x)\mu_1 + x\mu_2 + x\mu_3 .$$

[1]) loc. cit.

Digitized by Google

Visserligen $\mu_2 > \mu_3$, men μ_3 ej negligerbar i jämförelse med μ_2. LEY's formel sålunda riktig för det fall, då $\mu_3 = 0$, d. v. s. då de basiska salterna äro olösliga, hvilket ju händer i vissa fall, om reaktionen fortlöper enligt tredje ekvationen.

Härigenom är det klart, att man blott kan säga, om hydrolys förefinns eller icke hos metallsalter, men ej säkert hvilket salt af tvenne närbelägna, som är mest hydrolyseradt.

Är däremot genom andra bestämningar x kändt, kan μ_3 beräknas.

III. Den hydrolytiska dissociationen eller hydrolysen.

Den metod, som hittills blifvit använd för att kvantitativt bestämma hydrolysen hos metallsalt, är inversionsmetoden d. v. s. att medelst rörsockrets inversion bestämma den relativa mängden H-joner i en lösning. Denna metod för bestämmandet af hydrolysens storlek är emellertid åtminstone i vissa fall föga tillfredsställande, då ju så många orsaker inverka på inversionens fortgång. Bestämningarna af hydrolysen enligt denna metod ha äfven af de olika forskarna gifvit ganska växlande värden.

Den metod, jag användt för att bestämma hydrolysen hos de förut behandlade La-, Ce- och Th-salterna, är byggd på teorien för koncentrationselement. I följd af BOSES ingående undersökningar öfver gaselektroder kan man nu erhålla ytterst konstanta sådana. För uppmätandet af hydrolysen begagnades en apparat af liknande konstruktion, som den, hvilken jag användt vid sönderdelningsspänningarnas bestämmande. I ena cylindern var den saltlösning, hvars hydrolys skall bestämmas, i den andra motsvarande syra i ekvivalent mängd. Vidare befann sig i hvardera vätskan en stor H-gaselektrod. De båda elektroderna voro fullständigt lika i elektromotoriskt afseende. Den elektromotoriska kraften E hos koncentrationselementet i fråga är, då lösningstensionerna af H-gasen vid de båda elektroderna äro lika, bestämd af formeln

$$E = RT \log \frac{c_2}{c_1} + \varepsilon ;$$

där $c_2 =$ H-jonernas koncentration i saltlösningen,
$c_1 =$ » » i syran,
samt $\varepsilon =$ den elektrom. kraften vid skiljeytan mellan vätskorna.

Digitized by Google

E uppmätes experimentellt. c_1 är känd, och ε kan beräknas genom en generalisation, som jag utfört, af Plancks teori för beräkning af elektromotoriska kraften mellan elektrolyter. Ofvanstående ekvation ger då c_2.

I en senare uppsats kommer metoden att utförligt beskrifvas, samt hydrolysens storlek hos de ofvannämnda salterna, bestämda enligt densamma, att beräknas. Vidare kommer att lämnas en jämförande granskning af denna och inversionsmetoden.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Laboratorieapparater för fraktionerad destillation.

AF

ALB. VESTERBERG.

Med 4 textfigurer.

Meddelad den 14 januari 1903.
Granskad af P. T. Cleve och O. Pettersson.

Efter det att KREIS[1] år 1881 redogjort för sina å VICTOR MEYERS laboratorium vid Polyteknikum i Zürich utförda, noggranna och omfattande undersökningar öfver olika fraktioneringsapparaters effektivitet, och på grund af dessa försök kommit till det resultat, att HEMPELS med glaspärlor fyllda rör, såsom helt och hållet af glas och mera solidt än t. ex. LINNEMANNS apparat, vore mest att rekommendera; företog förf. till denna uppsatts några år senare å universitetslaboratoriet i Uppsala en del destillationsförsök med pärlfyllda rör enligt HEMPELS princip. Sedermera har jag vid olika tillfällen och af skilda anledningar kommit att fortsätta dessa försök äfven med apparater af annan konstruktion, och då de härvid erhållna resultaten synts mig kunna vara af gagn vid laboratoriearbeten, som grunda sig på fraktionerad destillation, vill jag i det följande meddela desamma.

Möjligheten att genom fraktionerad destillation särskilja beståndsdelarna i en homogen blandning af två (eller flera) vätskor beror som bekant därpå, att en sådan vid upphett-

[1] KREIS, H., Vergleichende Untersuchungen über die Methoden der fractionierten Destillation. Annalen d. Chemie 224, 259 (1881).

Digitized by Google

ning i allmänhet afger en ånga af annan sammansättning än den ursprungliga vätskeblandningen, sålunda att ångan innehåller proportionsvis mera af den lättflyktigare beståndsdelen än den vätska, ur hvilken den uppstått. *Svårigheterna* åter vid ifrågavarande skiljemetod härröra däraf, att äfven den svårflyktigare beståndsdelen i vätskan följer med i ångan i desto större mängd, ju närmare beståndsdelarnas kokpunkter ligga till hvarandra. Endast om beståndsdelarnas kokpunkter, eller rättare deras ångtryck vid blandningens kokpunkt, ligga mycket långt åtskils, kan man genom en enda, enkel destillation ernå ett tillfredsställande åtskiljande. I annat fall måste de först erhållna fraktionerna omdestilleras, och detta förfaringssätt upprepas, ända tills de särskilda fraktionerna icke längre ändra sin kokpunkt, resp. sammansättning vid förnyad destillering. Och att detta till och med i ett så enkelt fall som skiljande af alkohol från vatten, där dock kokpunktsdifferensen uppgår till nära 22°, kräfver ett ganska stort antal omdestilleringar, framgår af följande exempel.[1]

En brännvinsmäsk om 10 vol.-% alkohol destillerades, tills all alkohol öfvergått, hvarpå det erhållna destillatet behandlades på samma sätt o. s. v. Resultatet blef:

Ursprunglig vätska	. . . . .	10 vol-% alkohol.
1:a destillatet	. . . .	25 » » »
2:a »	. . . .	50 » » »
3:e »	. . . .	71,4 » » »
4:e »	. . . .	80 » » »

Såsom af de anförda talen framgår, blir sålunda verkan af hvarje förnyad destillation allt mindre och mindre. Och de sista procenten vatten låta öfver hufvud taget icke aflägsna sig genom enbar destillation, emedan man slutligen, innan ännu allt vatten blifvit afskildt, får en vätska af konstant kokpunkt, hvars ånga är lika sammansatt som själfva vätskan (se härom nedan sid. 50—51!).

I den kemiska fabrikspraktiken har man emellertid sedan rätt lång tid tillbaka lyckats att kringgå de svårigheter, som sålunda vidlåda den fraktionerade destillationen, genom användning af apparater, uti hvilka det erforderliga upp-

[1] Ur OST, Lehrb. d. Technischen Chemie. 3:e Aufl. s. 487. (1898.)

Digitized by Google

repandet af destillationen sker automatiskt på det sätt, att ångan från den kokande vätskan enligt *motströmningsprincipen* får stryka fram öfver eller genom tunna lager af ett genom ångans partiella afkylning redan förtätadt destillat, hvilket har lägre kokpunkt än ångan själf och därför af denna kan försättas i förnyad kokning. Dessa fabriksapparater äro numera så fulländade, att man utan svårighet t. ex. i brännerierna kan ur den jästa mäsken genom en enda destillation bekomma en sprit af 95 vol.-% eller något mera.

Äfven för laboratoriepraktiken är det ingen brist på efter samma principer konstruerade, mer eller mindre ändamålsenliga apparater. Att här beskrifva och jämföra alla på detta område framkomna förslag[1] skulle säkerligen blifva för vidlyftigt och därtill af jämförelsevis ringa gagn.

Förf. vill därför i det följande inskränka sig till några viktigare typer, angående hvilkas ändamålsenlighet jag genom försök öfvertygat mig, samt redogöra för några ur dessa försök framgångna förenklingar och förbättringar i dylika apparaters konstruktion.

Af här nedan icke behandlade konstruktioner vill förf. på detta ställe erinra om Browns[2] och om Winssingers[3] med hvarandra besläktade apparater. W. själf har med sin apparat erhållit resultat, som täfla med de af förf. här nedan i afd. 4 meddelade; medan å andra sidan Claudon[4] anser, att en Le Bel & Henningers apparat (se nedan sid. 36!) med 15 kulor ger vida bättre resultat än Winssingers. I hvilket fall som helst torde W:s apparat vara mera invecklad och svårskött än de af förf. profvade apparaterna.

1. Le Bel & Henningers kulrör.

Till jämförelse med de i det följande beskrifna deflegmationsapparaterna har jag valt Le Bel & Henningers väl-

[1] En öfverblick af de viktigare erhåller man genom följande uppsatser och referat i *Fresenius*, Zeitschr. anal. Chemie: **4**, 243 (1865); **11**, 207 (1872); **20**, 400, 502, 517 (1881); **23**, 199, 365 (1884); **24**, 78, 203, 570 (1885); **25**, 375, 541 (1886); **26**, 235 (1887); **27**, 504 (1888); **29**, 64 (1890); **30**, 17 (1891); **31**, 299, 301, 458 (1892); **32**, 458, 459 (1893); **35**, 62, 551, 556, 680 (1896); **41**, 368 (1902).

[2] *Fresenius*, Zeitschr. anal. Chemie, 20, 400 (1881).

[3] Berichte d. d. chem. Gesellsch. 16, 2640 (1883).

[4] Bull. soc. chim. 42, 613 (1884).

Digitized by Google

bekanta destillationsrör,[1] hvilket väl för närvarande torde vara den apparat, som mest användes på laboratorierna vid fraktionerad destillation. Jag förutsätter därför dess konstruktion som bekant. Det af mig använda röret hade 6 kulor à 5 cm:s höjd och 3,5 cm:s vidd, hvarje kula som vanligt försedd med ett böjdt öfverloppsrör för kondenserad vätska samt med en liten korg af trådnät, i detta fall af nickel, en metall, som vid destillation af de flesta i fråga kommande vätskor mycket käl kan ersätta den dyra platinan. Hela rörets höjd utgjorde 66,5 cm.

För de med denna apparat utförda kontrolldestillationerna redogöres i nästa afdelning. LE BEL & HENNINGER själfva såväl som CLAUDON hafva arbetat med mycket stora apparater af ifrågavarande konstruktion, med 15 kulor och af hela 2 meters längd. Så stora apparater måste dock uppenbarligen, att ej nu tala om priset, blifva mycket bräckliga och obekväma i användningen. Några exempel på med desamma erhållna resultat lämnas här nedan i afd. 4.

2. En modifikation af Hempels pärlrör.

Vid de destillationsförsök, som förf. i anledning af KREIS' arbete (sid. 33) utfört med pärlfyllda deflegmatorer enligt HEMPELS princip,[2] lyckades det till en början icke att få destillationen att förlöpa *kontinuerligt*, emedan den i pärllagret kondenserade vätskan af den uppstigande ångan hindrades att flyta tillbaka i kokkolfven. Troligen har dock HEMPEL själf lyckats kringgå denna svårighet, ehuru det af den citerade beskrifningen icke tydligt framgår, huru detta skett. Emellertid är väl nämnda olägenhet anledningen därtill, att HEMPELS enkla apparat ej synes hafva fått så vidsträckt användning på laboratorierna, som den utan tvifvel förtjänat.

Flera olika modifikationer af HEMPELS apparat försöktes af förf. utan framgång, tills det omsider på en omväg, som närmare angifves i Svensk kemisk Tidskr. 1901, s. 69—70,

---

[1] Ber. d. d. Chem. Gesellsch. 7, 1084 (1874). — Utförligare i den af L. & H. författade artikeln »Distillation» i WURTZ, Dictionnaire de chimie pure et appliquée. Suppl. I, sid. 662—666.

[2] HEMPEL, Über einen Apparat zur fractionierten Destillation. FRESENIUS, Zeitschr. anal. Chemie, 20, 502 (1881).

Digitized by Google

lyckades mig att helt och hållet förhindra hvarje ansamling af kondensat i pärlfyllningen.

I sin enklaste form har den af mig använda modifikationen af HEMPELS rör det utseende, som fig. 1 anger, d. v. s. ett cylindriskt rör, som för vanliga laboratoriebehof lämpligen kan vara 25 mm. vidt och t. ex. 40 cm. eller mera långt, är i sin nedre del utdraget och förenadt med ett kort, nedtill snedt afslipadt rör, *b*, om c:a 10 mm:s diameter. Just där det vidare röret börjar afsmalna nedåt, finnes insmält en glasspiral, som tjänar till att uppbära de glaspärlor,[1] med hvilka apparaten fylles.

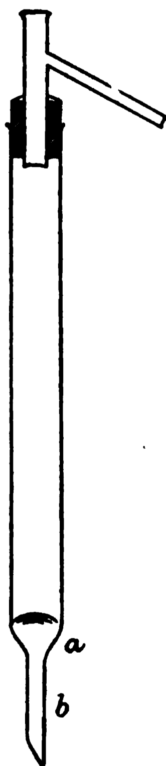


Fig. 1.

I många fall kan glasspiralen ersättas af en lös, plan skifva af nickeltrådnät, om blott detta är tillräckligt *grofmaskigt*, att ej sätta hinder i vägen för det från pärlorna neddrypande kondensatet.[2] Apparaten blir då så enkel, att den lätt kan tillverkas af hvar och en, som har den ringaste erfarenhet i bearbetning af glas. — Pärlorna kunna måhända, om än kanske icke med fullt samma resultat, ersättas med glasskärfvor af motsvarande storlek. I sammanhang härmed må erinras om en af E. HART[3] föreslagen deflegmator, bestående af ett cylindriskt rör, fylldt med små glastrattar, hvilkas pip är halfcirkelformigt omböjd. Apparaten kan i afseende på verkningssättet betraktas som ett mellanting mellan HEMPELS pärlrör och LE BEL & HENNINGERS kulrör, samt torde förtjäna att ytterligare pröfvas.

Af stor betydelse för pärlrörets regelmässiga funktion är, att det mellan glasspiralen (resp. nickeltrådnätet) och öfre ändan af det smalare glasröret (vid *a* i fig. 1) finnes ett litet tomrum. Om däremot

[1] Förf. har användt vanliga, cylindriska pärlor om 4—5 mm:s längd och yttre diam., men har ej undersökt, huruvida pärlornas storlek utöfvar något inflytande på apparatens effektivitet.

[2] Under det att mitt arbete med ofvannämnda deflegmationsapparat pågick, har en på en liknande princip grundad modifikation af HEMPELS pärlrör, afsedd för fraktionering i vakuum, beskrifvits af W. HIRCHEL (Österr. Chem. Zeit. 3, 517, enl. ref. i Chem. Centralbl. 1900 II, 1194).

[3] FRESENIUS, Zeitschr. für anal. Chemie, 29, 64 (1890). Efter Journ. of anal. chemistry, 3, 39.

Digitized by Google

pärlfyllningen finge räcka ända ned till sistnämnda rör, skulle kondensatets regelbundna återflöde till kokkolfven ofelbart hindras och stockning inträda i destillationen. Af samma anledning får heller icke det smalare röret, *b*, vara väsentligt trängre än 10 mm., och bör detsamma vara snedt afslipadt nedtill.

Den apparat af detta slag, som förf. på senaste tiden mest användt, och som i det följande betecknas med *Prlr II*, är i den vidare delen 40 cm. lång, med en pärlfyllning om 36 cm:s höjd, samt 25 mm. vid invändigt.

Vid de tidigaste af de i det följande anförda destillationsförsöken, hade pärlrörets öfre del det utseende, som fig. 2 utvisar. Denna apparat, i det följande betecknad med *Prlr I*, hade en pärlfyllning af blott 30 cm., men var 30 mm. vid i den cylindriska delen. Det visade sig emellertid, att förträngningen under kulan var till stort hinder, om man ville uttaga och torka pärlorna, något som knappast kan undgås, så snart man efter att hafva användt apparaten för destillation af någon ej mycket lättflyktig vätska, vill öfvergå till destillation af någon annan vätska.

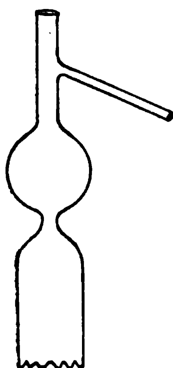


Fig. 2.

Vid de kontrollförsök, som förf. utfört med nu beskrifna och andra apparater för fraktionerad destillation, har det synts mig nästan självfallet, att som »profobjekt» först och främst borde användas blandningar af *etylalkohol och vatten*, dels emedan sådana blandningar ställa jämförelsevis måttliga anspråk på en deflegmators effektivitet, dels emedan det i sådant fall är ytterst lätt att genom bestämning af egentliga vikten med stor noggrannhet utröna de särskilda fraktionernas sammansättning. Först om en apparat tillfredsställande består »spritprofvet», har man anledning att pröfva den på mera svårhandterliga blandningar.

Den alkoholblandning, jag oftast användt vid nämnda prof, har varit af 50 volymprocent. Häraf har 1/2 liter destillerats, hvarvid iakttagelser gjorts, dels öfver destillationens *hastighet*, hvilken, såsom nedan visas, har ej obetydligt inflytande på resultatet, dels öfver storleken hos de inom lämpligt valda temperaturmellanrum öfvergående fraktionerna.

Digitized by Google

Dessutom har alkoholhalten i först öfvergående 250 cm^3 bestämts medelst en noggrann alkoholometer.

Följande försök utvisa den olika verkan af ett *längre eller kortare pärllager:*

	Pärlrör med 13 cm. fyllning.[1]	Pärlrör I med 30 cm. fyllning.
Tid för öfverdestillering af 250 cm^3	27′	27′
Vol.-% alkohol i först öfvergående 250 cm^3	83,3	86,3

Ett par jämförande försök med pärlröret I och det å sid. 36 beskrifna exemplaret af LE BEL & HENNINGERS kulrör gåfvo, vid en och samma destillationshastighet, nedanstående resultat:

Kokpunkt.[2]	Pärlrör I.		Le Bel & Henninger.	
	Destillatets mängd.	Tid från destillationens början.	Destillatets mängd.	Tid från destillationens början.
80—81°	242 cm^3	37′	214 cm^3	33′
81—82°	8 »	39′	19 »	36′
82—85°	9 »	41′	21 »	40′
85—95°	24 »	49′	28 »	47′
95—99°	18 »	?	19 »	53′
Vol.-% alkohol i först öfverdestillerade 250 cm^3	87,8		87,5	

Med ett pärllager af blott 30 cm:s höjd kan man sålunda få till och med något bättre resultat än med ett Le Bel-Henninger-rör om 6 kulor och 66 cm:s totallängd.

Detsamma framgår af följande försök, som tillika visa det inflytande, som en ändring i destillationshastigheten utöfvar på resultatet:[3]

[1] Detta rör finnes afbildadt och beskrifvet af förf. i Svensk. kem. Tidskr. 1901, s. 70.

[2] De vid dessa och följande försök använda termometrarna hafva visserligen litet emellan kontrollerats med hänsyn till vattnets kokpunkt, men då jag ej varit i tillfälle att begagna mig af noggrannt justerade instrument, vågar jag ej bestrida, att en del här anförda temperaturbestämningar kunna vara behäftade med fel af en eller annan tiondedels grad, hvilket dock ej inverkar på försökens värde för här ifrågavarande ändamål.

[3] Redan CLAUDON (se sid. 35) har fästat uppmärksamheten på destillationshastighetens stora betydelse vid jämförelse mellan olika deflegmationsapparater. C. använde vid sina försök en hastighet af 3—6 cm^3 per minut.

Digitized by Google

Tid för öfverdestillering af 250 cm³.	Pärlrör I.	Le Bel & Henninger.
	Vol.-% alkohol i 250 cm³ destillat.	
17′	83,2	—
22′	—	84,7
27′	86,3	—
39′	87,8	87,5

Man torde häraf kunna sluta, att destillationshastigheten vid apparater af här ifrågavarande dimensioner ej torde böra väsentligt öfverskrida 6—8 cm³ per minut. Och vid mera svårartade blandningar än alkohol + vatten torde till och med en blott hälften så stor destillationshastighet vara att rekommendera. Endast vid tillräckligt långsam destillering blir det i allmänhet möjligt att uppfylla den fordran på en ändamålsenlig fraktionerad destillation, som uppställts af LE BEL & HENNINGER, eller att kondenseringen i deflegmatorn bör utgöra minst $^1/_2$ och hellre $^3/_4$ af den totala ångbildningen.

Destillationshastighetens inflytande på resultatet af en fraktionerad destillation betingas tydligtvis i första rummet af den olika *hastighet, med hvilken ångorna passera deflegmatorn.* Men denna senare är under lika förhållanden i öfrigt omvändt proportionell mot *deflegmatorns genomskärningsarea.* Denna är sålunda äfven en faktor, som bör tagas i betraktande vid bedömande af olika apparater för fraktionerad destillation. Och vid användning af t. ex. pärlrör med större genomskärningsarea än de af mig använda bör destillationen utan olägenhet kunna drifvas proportionsvis raskare.

För bedömandet af pärlrörets användbarhet må slutligen äfven följande, med Prlr I verkställda försök anföras:

Från 500 cm³ alkohol af 84,2 vol.-% öfverdestillerade vid 79,0—79°,6 på 87′ 455 cm³. Och då det erhållna destillatet innehöll 91,0 vol.-% alkohol, hade sålunda 98,3 % af hela den ursprungliga alkoholmängden öfverdestillerat inom föga mer än en half grad. Vid fortsatt destillering steg termometern *plötsligt* till 100°. Kort innan detta skedde, kunde man på kondenseringen i pärlröret tydligt se, hur vattenångan dref spritångan framför sig.[1]

Äfven för fraktionering af vätskor med högre kokpunkt, t. ex. terpentinolja, har pärlröret visat sig användbart. I

[1] Det kondenserade vattnet fuktade nämligen glasytan på annat sätt och visade större benägenhet för droppbildning än spriten.

Digitized by Google

sådana fall bör det dock omgifvas med någon dålig värmeledare, t. ex. mångdubbelt papper, tyg eller asbestpapp, så att alltför stark kondensering i detsamma förhindras, något som vid vätskor med mycket hög kokpunkt dock icke längre låter sig undvikas, med mindre röret uppvärmes utifrån.

Framför LE BEL & HENNINGERS kulrör har den nu beskrifna deflegmatorn flera väsentliga fördelar. Den är *enklare* och *billigare*, betydligt *mindre bräcklig* samt vid lika effektivitet ej obetydligt *kortare*. Vidare är den *helt och hållet af glas*, så att den kan användas för hvilka vätskor som helst, utan att såsom LE BEL & HENNINGERS apparat kräfva användning af dyrbara platinatrådnät.

En *olägenhet* vidlåder dock obestridligen pärlröret, den nämligen, att det åtgår en icke obetydlig vätskemängd för fuktning af pärlmassan. Så t. ex. åtgick härför vid destillation af aceton omkring 7 cm³ vätska, och medan destillationen var i gång, höll sig ytterligare ungefär lika mycket sväfvande i pärllagret. En mindre kvantitet än 15 à 20 cm³ kan sålunda öfver hufvud taget icke underkastas destillation i pärlrör af ofvannämnda dimensioner. Och för hvar gång destillationen måste förnyas, går en motsvarande kvantitet vätska förlorad, så framt man ej efter destillationens slut, t. ex. genom inledning af någon ånga med betydligt högre kokpunkt (såsom exempelvis vattenånga vid destillering af aceton) drifver ut, hvad som stannat i pärlröret, en åtgärd, som ju alltid medför betydligt ökadt arbete och tidspillan.

3. Deflegmatorer med spiralvridna rör.

Den år 1901 aflidne, bekante agrikulturkemisten MÄRCKER brukade vid sina föreläsningar i kemisk teknologi åskådliggöra principen för destillation med deflegmation genom följande experiment:

En kvantitet öl kokades i en kolf, försedd med ett tämligen vidt, ungefär en meter långt, upprätt glasrör. Genom denna enkla anordning åstadkoms en så kraftig deflegmation af den ur kokkolfven bortgående, alkoholfattiga ångan,[1] att

[1] Öl innehåller som bekant blott ungefär 5 % alkohol.

Digitized by Google

denna vid utträdet ur rörets öfre ände kunde antändas och brinna med stor låga. Genom detta experiment, som jag hade tillfälle att åse år 1892, samt genom M. EKENBERGS ungefär samtidigt publicerade beskrifning öfver en apparat för fraktionerad destillation[1] föranleddes förf. till försök med nedan beskrifna »*spiraldeflegmator*».

Användningen af spiralvridna rör i och för deflegmation vid destillering är emellertid, såsom förf. sedermera funnit, mycket gammal, i det att redan 1668 GLASER[2] omtalar och afbildar »serpentins», som begagnades vid afdestillering af sprit från jästa vätskor. Denna deflegmatorkonstruktion synes dock sedermera hafva fallit i glömska. Emellertid har ungefär 200 år senare än GLASER, WARREN[3] beskrifvit en på samma princip grundad, kraftig deflegmator. WARRENS spiralrör utgör i själfva verket ett stort framsteg i fråga om laboratorieapparater för fraktionerad destillation, ty något tidigare (1851) kom en så framstående kemist som FRANKLAND,[4] vid försök att genom destillation skilja kolväten af 6—7° kokpunktsdifferens, till följande nedslående resultat: »The separation of two such bodies by destillation alone is impossible.» Ej bättre lyckades samma problem i fråga om galicisk petroleum för PEBAL[4] eller för hannoveransk petroleum för EISENSTÜCK.[4] En kort beskrifning af WARRENS apparat torde därför vara på sin plats.

Från destillationskärlet ledes ångan nedifrån uppåt genom ett spiralvridet kopparrör, inneslutet i ett ringformigt kärl, som allt efter den ifrågakommande temperaturen är fylldt med vatten, olja eller metall. W. använde för olika ändamål tre olika stora spiralrör, om resp. 10 »fots» längd och $^1/_2$ »tums» inre diameter samt $5 \times ^3/_8$ och 1 fot och 6 tum $\times ^1/_4$. W. anser det icke medföra någon vinst att förlänga spiralen, utöfver hvad som behöfs för att till en viss grad förtäta ångan, en åsikt, som, enligt längre fram (sid. 58) utvecklade principer, väl knappast kan vara riktig.

WARRENS apparat användes på följande sätt: Vätskan, som skall destilleras, bringas i stark kokning, tills en jämn ström

[1] Svensk kemisk Tidskr. 1892, s. 9.
[2] WURTZ, Dictionnaire de chimie, Suppl. I, s. 663.
[3] WARREN, On the Process of Fractional Condensation, applicable to the Separation of Bodies, having small differences between their Boiling-points. Amer. Journal of science (2) 39, 327 (1865).
[4] Se WARRENS afhandling, sid. 328.

Digitized by Google

af kondenserad vätska flyter tillbaka ur spiralröret, hvarefter detta medelst det omgifvande badet upphettas mycket långsamt, tills destillationen börjar. Resultatet af destillationen blir enligt WARREN desto bättre, ju större man kan hålla temperaturskillnaden mellan kokkärlet och spiralrörsbadet. Men i samma mån går destillationen naturligtvis långsammare, och öfver en viss gräns kan man ej drifva nämnda temperaturskillnad, emedan destillationen då afstannar, och stockning inträder i spiralröret. Dock kunde W. vid destillation af amerikansk petroleum eller af stenkolsnafta uppnå en temperaturskillnad af ända till 35°; men efter hand som fraktionerna blefvo renare, måste denna differens minskas.

WARREN har med godt resultat användt sin apparat för undersökning af bergolja, stenkolsolja, trätjärolja, finkelolja, kumminolja m. m. Vid mera komplicerade blandningar kräfdes dock ett stort antal upprepade destillationer och mycket arbete, hvarom mera nedan (sid. 56).

Äfven LE BEL och HENNINGER[1] anse spiralrör, hvilka i lämpliga bad upphettas till konstant temperatur, som de mest effektiva deflegmationsapparaterna, men hålla före, att sådana apparater blifva för mycket komplicerade och kräfva för mycken tillsyn för att få någon allmännare användning vid arbete i mindre skala på laboratorierna.

En af SCHLÖSING konstruerad spiraldeflegmator *utan bad*, »serpentin de reflux entouré d'air», hvars rör var af icke mindre än 9 meters totallängd och 12 mm:s inre diameter, anses af LE BEL & HENNINGER icke äga någon raison d'être, då den enligt deras mening icke ger bättre resultat än deras eget kulrör med 8—10 kulor.[2] Trots dessa författares stora auktoritet i hithörande frågor kan emellertid, såsom strax skall visas, en lämpligt konstruerad spiraldeflegmator i fråga om enkelhet och lättskötthet såväl som effektivitet mycket väl täfla med hvilken som helst af hittills bekanta apparater för detta ändamål, åtminstone så länge det är fråga om destillering af vätskor med måttligt hög kokpunkt.

Ett enkelt spiralrör af glas, utan något som helst bad,[3] men af ej alltför ringa längd och vidd samt med anordning

---

[1] Berichte d. d. Chem. Gesellsch. 7, 1084 (1874).

[2] WURTZ, Dictionnaire de chimie, Suppl. I, s. 664 o. 666.

[3] Vid destillation af vätskor med låg kokpunkt är det, såsom å nästa sida visas, ej blott obehöfligt utan till och med olämpligt att utifrån

Digitized by Google

för anbringande af en termometer i närheten af högsta punkten, är allt, hvad som behöfs, för ernående af lika kraftig verkan som med ett LE BEL & HENNINGERS kulrör med mer än 6 kulor. Den enda nämnvärda olägenhet, som vidlåder en sådan spiraldeflegmator, är, att den uppstigande ångan och det nedflytande kondensatet under vissa omständigheter kunna hindra hvarandra, så att stockning inträder i spiralröret. Vid vätskor af låg kokpunkt är kondenseringen i deflegmatorn ej starkare, än att destillationen kan fortgå obehindradt. Och äfven vid destillation af blandningar af alkohol med vatten kunde i nedan beskrifna spiraldeflegmatorer stockning utan svårighet undvikas, medan däremot sådan lätt inträffade vid destillation af benzol och som det tycktes ändå lättare för mättade kolväten af motsvarande kokpunkt. Och det är lätt att inse orsaken till denna olikhet. Kondenseringens storlek i en luftkylare måste nämligen vara beroende ej blott af den genomgående ångans *temperatur* utan ock af dess *ångbildningsvärme*, sålunda att den för ångor af samma kokpunkt blir desto starkare ju *lägre* ångbildningsvärmet är.[1]

Till en viss grad kan en alltför stark kondensering i deflegmatorn undvikas därigenom, att denna omgifves med en upptill sluten mantel af flerdubbelt papper, asbestpapp eller dylikt. Denna åtgärd bör dock ej tillgripas i onödan, så att kondenseringen blir för svag, ty därigenom kan apparatens effekt nedsättas. Så t. ex. erhöll förf. vid destillering af $^1/_2$ liter 50-procentig sprit genom en och samma spiraldeflegmator, med eller utan mantel, följande resultat:

	Utan mantel.	Med mantel.
Vol.-% alkohol i först öfverdestillerade 250 cm³	88,0	85,4

För öfrigt är det tydligt, att stockning inträffar mindre lätt i ett *vidare* än i ett smalare rör.

För vätskor med kokpunkt betydligt öfver 100° hjälpa dock dessa försiktighetsmått ej, utan det blir då nödvändigt att antingen nedsätta kokpunkten genom användning af *va-*

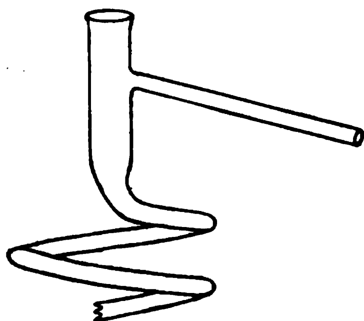
uppvärma spiralröret. Tvärtom är i detta fall den genom luften åstadkomna *afkylningen* behöflig för åvägabringande af den vid deflegmationen nödiga, partiella kondenseringen.

[1] MABERY & GOLDSTEIN (Amer. Chem. Journ. 28, 66) hafva nyligen visat, att inom paraffin- och metylenkolväteserierna ångbildningsvärmet mycket hastigt aftager med stigande molekylarvikt.

Digitized by Google

kuum, eller ock att *uppvärma* spiraldeflegmatorn genom någon yttre värmekälla. För sådana fall är nog EKENBERGS förut (sid. 42) omtalade apparat mycket lämplig och äfven bekväm, utrustad som den är med elektrisk reglering af temperaturen i det luftbad, som omger spiralröret. Ändå bekvämare blefve den antagligen, om äfven upphettningen af badet åstadkommes på elektrisk väg. Huru som helst förefaller dock apparaten att vara väl mycket komplicerad för vanlig laboratoriepraxis. Men omöjligt torde det ej vara att förse spiraldeflegmatorn med någon anordning för uppvärmning, så enkel, att densamma ej behöfde utgöra något hinder för denna deflegmators allmänna användning på laboratorierna äfven för destillation af svårflyktiga vätskor. Detta är dock en fråga, som förf. ej nu behandlat, men till hvilken jag framdeles möjligen återkommer.

Vid de i det följande anförda destillationsförsöken har förf. arbetat med tvenne spiraldeflegmatorer, en mindre och en större, hvilkas utseende i genomskärning framgår af öfre delen af fig. 4 (sid. 48). Glasspiralens öfre ände utmynnar i det 15 mm. vida, lodräta röret *a*, som lämnar tillfälle till anbringande af en termometer, och som i sin nedre del är sammandraget och böjdt åt sidan, så att det kan förenas med ett kylrör. Härigenom kommer förbindelsen mellan deflegmatorn och kylröret på måttlig höjd öfver arbetsbordet. Tillika kan spiralröret genom denna anordning få mera stadga, om man nämligen medelst ombindning med mjuk koppartråd förenar termometerrörets och spiralens nedre delar med hvarandra (vid *b* å figuren), hvarvid en tunn korkskifva bör inskjutas mellan glasdelarna. Och när man vid destillation af mera lätt förtätbara vätskor af nyss anförda skäl måste minska spiralrörets afkylning genom anbringande af en mantel, torde det centrala röret bidraga till att hålla temperaturen inom manteln vid lämplig höjd. En olägenhet vidlåder dock denna anordning, nämligen att vid ytterst långsam destillation ångorna kunna sjunka så hastigt i »termometerröret»


Fig. 3.

Digitized by Google

a, att termometern börjar fluktuera och sålunda ej riktigt anger ångans temperatur. Denna olägenhet inträffar emellertid aldrig, så länge destillationen går med normal fart. För att helt och hållet undgå denna olägenhet kunde man naturligtvis begagna andra och i vissa afseenden enklare tillställningar för termometerns anbringande, t. ex. den i fig. 3 antydda, men förlorar därmed ock de nyss omnämnda fördelarna.

Den *mindre* af mina apparater (i det följande betecknad med *Sprr I*) har ett spiralrör om 190 cm:s längd och 7 mm:s inre diam.; själfva spiralen har en höjd af 17 cm. och en yttre diameter af 7,5 cm. samt utgöres af 8 hvarf. Den *större* (= *Sprr II*) apparatens spiralrör är 250 cm. långt och 8 mm. i inre diam.; själfva spiralen har en höjd af 31 och en yttre diam. af 8 cm. samt består af 9½ vindlingar.

Af vikt för apparatens jämna och regelbundna funktion är, att spiralröret är *tillräckligt vidt*,[1] samt att dess *stigning* är alldeles *jämn*, så att inga delar af röret löpa horisontellt, ty på sådana punkter uppstår lätt stockning i återflödet. Helst borde sådana spiraler böjas öfver en form, ty för fri hand torde det vara svårt att få böjningen tillräckligt jämn.

Följande med de nu beskrifna spiraldeflegmatorerna utförda profdestillationer (å 500 cm³ sprit à 50 vol.-%) torde vara tillräckliga för bedömande af deras effekt:

Sprr I.			Sprr II.		
Kpt.	Destillatets mängd cm³.	Tid från destillationens början.	Kpt.	Destillatets mängd cm³.	Tid från destillationens början.
80—81°	210	36′	79,2—80°,0	242	39′
81—82°	32	42′	80,0—81°,0	14	42′
82—85°	19	47′	81,0—85°,0	9	45′
85—95°	24	56′	85,0—95°,0	14	51′
95—99°	15	63′	95,0—98°,5	9	57′

Till närmare jämförelse med de två å sid. 36 och 38 beskrifna apparaterna må följande sammanställning tjäna:

[1] 8—10 mm. invändigt synes vara lagom för medelstora apparater.

Digitized by Google

	Sprr I.	Sprr II.	Prlr I.	Le Bel & Henninger.
Tid för öfverdestillering af 250 cm³	44′	41′	39′	39′
Vol.-% alkohol i först öfverdestillerade 250 cm³	88,0	89,7	87,8	87,5

Sålunda har särskildt spiraldeflegmatorn II gifvit ej oväsentligt bättre resultat både i jämförelse med det förbättrade HEMPELSKA pärlröret och än mer med LE BEL & HENNINGERS 6-kuliga apparat. Dessutom utmärker sig spiraldeflegmatorn genom följande egenskaper:

1. Den är visserligen bräckligare än HEMPELS pärlrör, men dock (med den å sid. 45 beskrifna anordningen) mindre än en LE BEL & HENNINGERS apparat af motsvarande effektivitet.

2. Den är helt och hållet af glas och bör vid fabriksmässig framställning kunna tillverkas billigare än LE BEL & HENNINGERS apparat.

3. Den är mycket lättare att rengöra än pärlröret och torde äfven i detta afseende vara att föredraga framför LE BEL & HENNINGERS kulrör.

4. Den destillationsförlust, som uppstår genom det, som stannar kvar i själfva deflegmatorn (jfr sid. 41), är mycket mindre vid användning af spiraldeflegmatorn än vid pärlröret. För destillation af *små* vätskemängder i synnerhet är sålunda den förra apparaten afgjordt att föredraga. Och öfver hufvud taget bör spiraldeflegmatorn otvifvelaktigt räknas till de bästa hittills kända apparater af detta slag. Omöjligt är ej, att man genom användning af tillräckligt långa och vida spiralrör skulle kunna ernå lika kraftig verkan som med den i nästa afdelning beskrifna, mera komplicerade apparaten.

Sedan författarens arbete med ofvanstående deflegmator redan afslutats, erhöll jag genom ett referat i Fresenii Zeitschr. für anal. Chemie[1] kännedom om, att BERLEMONT beskrifvit en spiraldeflegmator, som han, alltefter apparatens storlek,

[1] Bd 41, 368 (1902). Efter Bull. soc. chim. (3) 13, 674 (1895).

jämför med Le Bel & Henningers rör om 4 resp. 6 kulor. B. anser det vara en bestämd fördel att gifva deflegmatorn *få* men *vida* vindlingar. Det bestämmande för en spiraldeflegmators effektivitet torde emellertid vara, dels och i första rummet spiral*rörets* totala *längd*, vidare dess *diameter* och kanske i någon mån (såsom bestämmande för nedrinningens hastighet) också stigningens storlek per längdenhet af spiralröret. Däremot torde det, om dessa förhållanden äro lika, icke spela någon väsentlig roll, antingen spiralen består af få men vida vindlingar eller af flera men trängre, så framt icke rentaf det senare skulle vara fördelaktigare, såsom mera ägnadt att befordra beröringen mellan ångan och det nedflytande kondensatet.

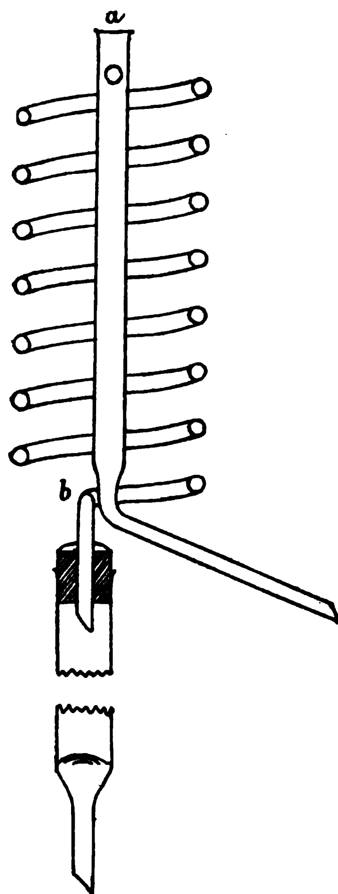


Fig. 4.

4. Kombination af pärlrör och spiraldeflegmator.

Vid betraktande af de förmånliga resultat, som erhållits med de två senast beskrifna deflegmationsapparaterna, låg det nära till hands att kombinera båda på det sätt, som framgår af fig. 4. I själfva verket får man härigenom en apparat, hvars verkningssätt i hög grad erinrar om de vid fabriksdrift använda kolonnapparaternas. *Spiralröret* motsvarar härvid den kylapparat eller *kondensor*, i hvilken en partiell förtätning af de blandade ångorna åstadkommes; och *pärlröret* motsvarar den egentliga *deflegmationskolonnen* med sina silbottnar, resp. (i Ilges' apparat[1]) porslinskulor, i hvilken

[1] Se Märcker, Handbuch der Spiritusfabrikation. 7:e Aufl. S. 633 och 645. Berlin 1898.—Hempel angifver själf sitt pärlrör som en efterbildning af Ilges' kolonn

Digitized by Google

det från kylapparaten nedströmmande kondensatet mötes af den från destillationskärlet uppstigande ångan[1].

Den ifrågavarande kombinerade glasapparaten lämpar sig därför utmärkt till demonstration af principerna för de moderna destillationsapparater, som i den kemiska tekniken användas för rening af sprit, åtskiljande af beståndsdelarna i stenkolstjärolja m. m. Detta så mycket mera, som de senare årens erfarenhet i konstruktion af fabriksapparaterna visat, att äfven *i själfva kondensorn eller kylapparaten* en mycket kraftig deflegmation kan åstadkommas, om blott ångan får genomströmma densamma *nedifrån uppåt* och ej tvärtom, såsom i de äldre apparaterna var brukligt. Den förstnämnda principen är tillämpad i t. ex. HECKMANNS utmärkta kolonnapparat[2] för rektificering af råsprit. Och af här meddelade fig. 4 ser man genast, att densamma också kommer till användning i författarens kombinerade laboratorieapparat.

Af de nu utvecklade principerna för denna apparats konstruktion var det att vänta, att densamma vid destillationsarbeten, som förekomma å kemiska laboratorier, borde gifva ett godt resultat, och denna förmodan bekräftas af de därmed utförda destillationsprof, för hvilka redogörelse lämnas här nedan:

a. Etylalkohol och vatten.

Vid utförande af det å sid. 38 beskrifna »spritprofvet» med apparatkombinationen Prlr I + Sprr I erhölls följande resultat:

Kpt.	Destillatets mängd.	Tid från destillationens början.
78°,8	265 cm³	54′
78,8—80°,0	2 »	55′
80,0—99°,5	8 »	64′

Under första fraktionens öfverdestillering steg termometern på sin höjd 0°,1. Då nu denna fraktion visade en alkoholhalt af 92,4 vol.-%, innehöll den sålunda 245 cm³ vattenfri

---

[1] Man jämföre t. ex. med fig. 169 (sid. 630) och 182 (sid. 669) i MÄRCKERS anf. arbete!

[2] MÄRCKERS anf. arbete, sid. 667. Jfr FISCHER, Handb. d. chem. Technologie, II, sid. 369 (1902).

Digitized by Google

alkohol. Eller med andra ord: termometern började icke märkbart röra sig, förrän hela alkoholmängden, så när som 5 cm^3, eller 2 % af den ursprungliga, destillerat öfver. Och då af nämnda 5 cm^3 säkerligen det mesta befann sig hängande i pärlmassan, så torde vätskan i destillationskolfven vid öfvergången till fraktion 2 blott hafva ägt en minimal spirithalt.

Med den använda destillationsapparaten[1] är det sålunda möjligt att äfven *ur en mycket utspädd alkohol-vattenblandning afskilja alkoholen fullständigt, utan att mera vatten följer med, än att destillatet visar en alkoholhalt af öfver 92 vol.-%.*

För att vidare erhålla en föreställning om, hur fullständigt vatten skulle kunna afskiljas ur sprit genom förnyad destillation, har förf. med kombinationen Prlr II + Sprr II destillerat 250 cm^3 sprit à 92,3 vol.-%, hvarvid, med en destillationshastighet af ungefär 5 cm^3 per minut, följande resultat erhölls:

Destillatets mängd.	Vol.-% alkohol.
228 cm^3	94,7

De få droppar, som återstodo i destillationskolfven, då denna slutligen i följd af torrkokning sprack, utgjordes af rent vatten, hvaremot återflödet ur pärlröret ännu innehöll nära 50 % alkohol.

Under destillationens gång steg termometern 0°,3, men denna stigning var troligen till en stor del skenbar och beroende på en småningom inträdande uppvärmning af den 315 mm. långa kvicksilfvertråden.

För bedömande af destillationsresultatet bör erinras, dels att de bästa af de i stort använda apparaterna för rektificering af råsprit i allmänhet torde gifva ett destillat af 95—96 vol.-%, dels att den teoretiska gränsen för sprits befriande från vatten genom destillation torde kunna sättas vid 97,5 vol.-%. NOYES & WARFEL[2] hafva nämligen vid sina nyligen utförda bestämningar öfver kokpunkten hos alkohol af växlande vattenhalt bland annat erhållit följande resultat:

---

[1] Om vid ofvanstående försök det *större* spiralröret (II) användts i stället för det mindre, hade resultatet antagligen blifvit ändå något bättre.

[2] Journ. Amer. Chem. Soc. 23,463, enligt R. MEYERS Jahrb. der Chemie 1901, s. 17.

Digitized by Google

Vikt-% alkohol.	Kpt.	Vikt-% alkohol.	Kpt.
100,0	78°,300	95,0	78°,177
99,0	78°,243	94,0	78°,195
98,0	78°,205	93,0	78°,227
97,0	78°,181	92,0	78°,259
96,0	**78°,174**	91,0	78°,270

Alkohol af 96,0 vikt- eller 97,5 vol.-% har sålunda af alla blandningarna den *lägsta kokpunkten* och måste därför under vanligt tryck destillera oförändrad. Och i god öfverensstämmelse härmed hafva SYDNEY YOUNG & EMILY FORTEY[1] funnit, att alkohol af 95,57 vikt-% har konstant kokpunkt vid 78°,15. Då emellertid enligt ofvanstående tabell kokpunktsdifferensen för 95 och 96-procentig alkohol är så obetydlig som 0°,003, torde det faktiskt ställa sig svårt att fullt uppnå nämnda gränsvärde.

I sammanhang med ofvanstående redogörelse för mina försöksdestillationer med alkohol-vattenblandningar bör nämnas, att redan HEMPEL kunnat med sitt pärlrör ur en spritblandning af 18 % destillera en alkohol af 95 vol.-%.[2] Någon direkt jämförelse mellan detta och mina försök är dock icke möjlig, emedan uppgift saknas såväl om den af HEMPEL använda deflegmatorns dimensioner som om destillationshastigheten, samt äfven huruvida *hela* den till försöket använda alkoholkvantiteten eller blott en del däraf erhållits med nyssnämnda koncentration. För öfrigt finnes det ingen anledning att betvifla, det HEMPELS apparat, *om den blott är af tillräckligt stora dimensioner*, verkligen kan täfla med hvilken annan deflegmator som helst, men mycket stora pärlrör blifva obekväma att använda och kvarhålla för mycket af destillatet.

Vidare uppgifver sig CLAUDON[3] med ett LE BEL & HENNINGER-rör om 15 kulor hafva ur spritblandningar om 36, resp. 13,5 vol.-% hafva erhållit alkohol om 95,4, resp. 92,7 %. Oafsedt de anmärkningar, som ofvan (sid. 36) framställts mot nämnda stora apparat, äro äfven CLAUDONS resultat icke direkt

[1] Chem. Centralblatt 1902, II, s. 103.
[2] Se not 2 sid. 36.
[3] Bull. soc. chim. 42,613 (1884).

Digitized by Google

jämförliga med mina, emedan uppgift saknas om *mellanfraktionernas storlek*. Men kännedom härom är lika nödig för bedömande af ett destillationsresultat som uppgift om hufvudfraktionernas renhet. Äfven med en medelmåttig deflegmator kan man mången gång få hufvudfraktioner af stor renhet. om dessa fraktioner tagas inom tillräckligt trånga temperaturgränser; men alltför mycket af materialet går då förloradt genom bildningen af stora mellanfraktioner.

Af en god deflegmator måste man fordra, både att hufvudfraktionerna äro så rena som möjligt, och att mellanfraktionerna äro så små som möjligt. Att författarens kombinerade apparat i bägge dessa afseenden är fullt jämförlig med och till och med öfverträffar LE BEL & HENNINGERS, äfven då denna kommer till användning i så stort format som vid CLAUDONS försök, torde tillräckligt ådagaläggas af de försök. till hvilka vi nu öfvergå.

b. Benzol och toluol.

Hithörande försök verkställdes hufvudsakligen af den anledningen, att KREIS vid sina förut (sid. 33) omnämnda profdestillationer användt en blandning af 25 g benzol + 25 g toluol som »probersten» för olika deflegmationsapparater. Med denna blandning erhöll KREIS vid användning af HEMPELS pärlrör[1] följande resultat, hvilket var lika godt som det, hvilket erhölls genom en 12 gånger upprepad destillation i vanlig, enkel fraktioneringskolf:

81—84°	19,0 cm³	96— 99°	0,5 cm³
84—87°	4,0 »	99 - 102°	2,0 »
87—90°	3,0 »	102—105°	2,0 »
90—93°	1,5 »	105—108°	4,0 »
93—96	2,5 »	108—111°	19,0 »

Vidare har HENNINGER[2] med en mycket lång apparat af sin och LE BELS konstruktion (ej mindre än 15 kulor och hela 2 m lång!) vid destillation af en alldeles likadan blandning (550 + 550 g) bekommit följande resultat:

---

[1] Tyvärr saknas uppgift både om apparatens dimensioner och om destillationshastigheten (jfr sid 40 och 58).

[2] WURTZ, Dictionnaire, Suppl. I, s. 666.

Digitized by Google

80— 85°	424 g.
85—105°	172 »
105—110°	476 »

För bedömande af detta destillationsresultat bör tilläggas, att HENNINGER vid destillation af *råbenzol* med samma apparat, om destillationen upprepades inalles *två gånger*, erhöll en nästan men icke fullt lika ren benzol, som samma råbenzol gaf efter *första* destillationen vid fabriksmässig bearbetning hos den bekanta firman »Société anonyme des matières colorantes et produits chimiques de St. Denis». Mellanfraktionerna 83—109° utgjorde dock vid H:s försök mer än 28 % af fraktionen 80—83°.

För mitt försök destillerades först benzol[1] och toluol[2] hvar för sig med apparatkombinationen Prlr II + Sprr II. Vid destillation af toluol måste spiralröret förses med en värmebevarande skyddskåpa af papper. Det oaktadt var det i början rätt svårt att undvika stockning i den öfre deflegmatorn. Men sedan spiralröret hunnit blifva uppvärmdt, och destillationen väl kommit i gång, kunde den fortgå obehindradt.

Vid sådan destillering af benzol, resp. toluol, öfvergick det allra mesta inom mycket trånga gränser, 80,5—80,°6, resp. 110,2—110,°3. Af de sålunda i mycket rent tillstånd bekomna kolvätena blandades nu 100 + 100 cm³ och destillerades med måttlig hastighet i samma kombinerade apparat, som förut användts, hvarvid resultatet blef följande:

Före 80,°5	10 cm³	82,°0—100,°0	10 cm³
80,5—81,°0	10 »	100,°0—100,°0	12 »
81,0—81,°3	65 »	110,°0—110,°6	66 »
81,3—82,°0	5 »	Förlust	22 »

De två första fraktionerna voro något opaliserande af vattendroppar, hvilket förklarar deras något för låga kokpunkt.

Som man finner, är resultatet af denna destillation betydligt bättre än i de nyss anförda exemplen, särskildt om man tager i betraktande, att i dessa senare hufvudfraktionerna omfattade ett mycket större temperaturområde (3°

[1] Med uppgifven kpt 80—82°, från KAHLBAUM, Berlin.
[2] Från EKECRANTZ, Stockholm.

Digitized by Google

och mera) än i mitt försök. Det torde häraf framgå, att den af förf. använda kombinerade deflegmatorn är särdeles lämplig såväl för rening af kemiska preparat som ock för ämnens åtskiljande genom fraktionerad destillation.

c. Aceton och metylalkohol.

Liksom i föregående fall renades först de båda ämnena[1] genom destillation hvar för sig, och var det äfven här ingen svårighet att erhålla desamma så rena, att de kokade inom ett par tiondedels grader.

En blandning (200 + 200 cm³) af sålunda renad aceton och metylalkohol destillerades nu med apparatkombinationen Prlr II + Sprr II. Som *kokpunktsdifferensen* i detta fall blott utgör knappt 10° (mot 22° för alkohol-vatten och 30° för benzol-toluol), kan det ej vara oväntadt, att resultatet först efter ett par gånger upprepad fraktionering blef tillfredsställande. Vid tredje fraktioneringsserien erhölls sålunda:

56,°8—57,°0	180 cm³	58°,2—64,°7	11 cm³
57,°0—57,°2	21 »	64,°7—66,°0	113 »
57,°2—58,°2	20 »	Förlust	55 »

Att förlusten vid destillationen blef så betydlig, beror på de å sid. 41 utvecklade skälen, hvilka ock innebära förklaringar därtill, att det hufvudsakligast är den *sista* fraktionen, metylalkoholen, som aftagit.

Till jämförelse må äfven i detta fall ett motsvarande destillationsförsök af HENNINGER[2] med den nyss omtalade, 2 meter långa deflegmatorn anföras. Ur en blandning af 181 g. aceton + 362 g. metylalkohol erhöll HENNINGER vid *tredje* fraktioneringsserien:

56—58°	160 g.
58—64°	33 »
64—66,°3	337 »

Vid förf:s försök blef sålunda mellanfraktionen 58,2—64,°7, beräknad på samma totalmängd som vid HENNINGERS försök,

---

[1] Aceton af uppgifven kpt 56—58° från KAHLBAUM; metylalkohol »purum» från BECKER, Stockholm.

[2] WURTZ, Dictionnaire, Suppl. I, sid. 665.

Digitized by Google

mindre, än HENNINGER erhållit, hvarjämte mina hufvudfraktioner synas hafva erhållits af större renhet.

d. Destillationsförsök med petroleumeter.

För att pröfva den kombinerade apparatens effektivitet äfven gentemot en mycket svårartad blandning har förf. utfört en serie destillationer med 1200 cm³ af i handeln förekommande petroleumeter.[1] Samma apparatkombination som i de två senast beskrifna fallen kom härvid till användning. Endast *första* destillationsserien blef fullständigt utförd, hvarvid det visade sig, att fraktionerna öfver 70° knappast kunde drifvas öfver, såframt icke spiraldeflegmatorn medelst en kapa af papp skyddades mot för stark afkylning. Men vid sådan anordning kunde destillationen fortsättas åtminstone till 115°. För besparing af tid behandlades likväl vid de följande destillationsserierna endast de under 50° kokande fraktionerna.

Då det skulle bli för vidlyftigt att här anföra resultatet af alla försöksserierna, meddelas detsamma endast för 1:a, 5:e och 8:e (sista) serien.

Ser. I.

Kpt.	Destillat.	Kpt.	Destillat.
21—26	50 cm³	60—64°	105 cm³
26—27	110 »	64—66°	98 »
27—30°	115 »	66—71°	96 »
30—32°	70 »	71—75°	26 »
32—35°	58 »	75—88	28 »
35—37	102 »	88—95°	26 »
37—40°	75 »	95—98°	20 »
40—45°	45 »	Rest	23 »
45—60	51 »	Förlust	102 »

Ser. V.

Kpt.	Destillat.	Kpt.	Destillat.
28—29°	26 cm³	34—35°	12 cm³
29—31°	51 »	35—36°	82 »
31—32	17 »	36—37°	15 »
32—34°	33 »		

[1] Från instruktionsapoteket Nordstjärnan, Stockholm.

Digitized by Google

Ser. VIII.

Kpt.	Destillat.	Kpt.	Destillat.
28—28,°8	38 cm³	31—35°	12 cm³
29—31°	20 »	35—36°	44 »

För bedömande af de anförda siffrorna må i detta sammanhang meddelas kokpunkterna för de hufvudsakligaste lättflyktigare beståndsdelar, som hittills anträffats i amerikansk petroleum:

	Kokpunkt.
C^4H^{10}, normal butan	0°
C^5H^{12}, sekundär pentan	30°
» normal pentan	37°
C^6H^{14}, etylisobutyl	61°
» normal hexan	68°

Man torde i följd häraf kunna antaga, att de två största i ser. VIII erhållna fraktionerna utgjorts af *sekundär*, resp. *normal pentan* i någorlunda rent tillstånd. Och den betydliga destillationsförlusten i ser. I har säkerligen till icke oväsentlig del utgjorts af gasformig *butan*, som i petroleumetern varit löst i de flytande kolvätena.

Betraktade i och för sig kunna väl dessa af förf. erhållna destillationsresultat förefalla mindre tillfredsställande, men saken får ett annat utseende, om vi taga hänsyn till några tidigare, vid fraktionering af liknande blandningar vunna erfarenheter.

Så t. ex. måste WARREN & STORER,[1] oaktadt de använde den förres, här ofvan (sid. 42) beskrifna, mycket effektiva fraktioneringsapparat, för åtskiljande af de kolväten, som erhållits genom torrdestillation af fisktrankalktvål, upprepa fraktioneringen *75* gånger, hvilket tog en tid af nära ett år.

Vid MENDELEJEFFS[2] undersökning af petroleum från Baku, vid hvilken inalles 13,3 kg destillerades, måste vissa andelar fraktioneras mer än *100* gånger. — Och helt nyligen hafva ZALOZIECKI & FRESCH[3] måst arbeta nära ett halft år på att åtskilja kolväten i lätt benzin (gasolin) ur galicisk petroleum. De destillerade härvid vätskan först ur kopparkittlar och

[1] Zeitschr. f. Chemie 1868, 228.
[2] Berichte d. d. Chem. Ges. 16. 1225 (1882).
[3] Berichte d. d. Chem. Ges. 35, 387 (1902).

Digitized by Google

sedan ur glaskolfvar med en Le Bel & Henninger à 10 kulor. Och ehuru fraktioneringen med sistnämnda apparat upprepades femton gånger, förefaller det dock, att döma af de knapphändiga uppgifterna, som om distinkta fraktioner ändå ej uppnåtts.

I jämförelse härmed torde den af förf. använda apparaten kunna sägas hafva funktionerat väl, och resultatet skulle säkerligen både kvalitativt och kvantitativt hafva blifvit ändå bättre, om jag utgått från en större kvantitet råmaterial, sa att ett par fraktioneringsserier till kunnat utföras.

Vid arbetet med fraktionering af petroleumeter har det förefallit mig, som om en icke oväsentlig anmärkning skulle kunna framställas mot den vanligen använda metoden för systematisk fraktionerad destillation, en anmärkning, som kanske bäst förstås af ett exempel:

Antag att man vid första fraktioneringsserien fått bland annat tvenne *mellanfraktioner: a* af kpt 50—52° och *b*: 52—54°, bägge utgörande blandningar af vätskor, som i rent tillstånd koka vid 48 resp. 56°. Dessa två fraktioner skola nu i ser. II destilleras på nytt. Enligt det vanliga fraktioneringssättet destilleras då fraktionen *a*, tills ångans temperatur stigit till 52°, hvarefter fr. *b* tillblandas, och destillationen fortsättes. Och detta tillvägagående är tydligen alldeles riktigt, nämligen under förutsättning att den nämnda resten af fr. *a* är närmelsevis lika sammansatt som hela fr. *b*. Men sa länge *mellanfraktionerna* äro *stora*, torde nämnda förutsättning i allmänhet icke inträffa, utan fr. *b* innehaller då ännu åtskilligt af *lägre* kpt än 52°, medan fr. *a*, när den destillerats så länge, att ångans temperatur stigit till 52°, ju måste hafva afgifvit så mycket den kan af den under 52° kokande beståndsdelen. Mest rationellt borde det i sådant fall vara att, innan fraktionerna sammanblandas, destillera äfven fr. *b* så länge, tills dess kpt stigit till 52°. Detta kräfver väl nagot mera arbete, men torde löna sig just vid mera svårartade blandningar, och så länge mellanfraktionerna äro stora.

Digitized by Google

Några allmänna synpunkter angående deflegmationsapparaters konstruktion.

Då principen för deflegmationsapparater är den, att *en del* af ångan förtätas och får rinna tillbaka i destillationskärlet på sådant sätt, att det nedflytande kondensatet enligt motströmningsprincipen mötes af den uppstigande ångan, hvarigenom samma verkan ernås som af en många gånger upprepad destillation; så måste tydligen destillationsresultatet blifva desto bättre, ju *intimare* och *långvarigare* beröringen mellan kondensatet och ångan är. En god deflegmator bör därför vara konstruerad efter följande grundsatser:

1. Den väg, som ånga och kondensat hafva att i motsatt riktning tillryggalägga, bör vara *så lång* som möjligt.

2. Kondensatet bör härunder utbredas öfver *så stor yta som möjligt*, och beröringen mellan ånga och kondensat vara *så grundlig som möjligt.*

3. På det att den uppstigande ångströmmens *hastighet* ej må blifva för stor, bör destillationen ske *långsamt*, och deflegmatorns genomskärningsarea vara någorlunda stor.

4. Den behöfliga *partiella kondenseringen* får ej vara för svag, men å andra sidan heller icke så stark, att stockning inträder i någon del af deflegmatorn. Å laboratorieapparater kan den i allmänhet enklast och i tillräckligt hög grad åstadkommas genom *luftkylning*. Endast för mycket lättflyktiga vätskor (såsom acetaldehyd, möjligen ock eter) torde konstgjord afkylning af deflegmatorns öfre del vara behöflig. Däremot kan det vid destillation af svårflyktiga vätskor lätt nog inträffa, att luftkylningen blir *för stark*, så att den på ett eller annat sätt måste minskas. Se härom sid. 41 och 44!

Vid bedömandet af destillationsförsök med olika apparater bör hänsyn tagas såväl till *hufvudfraktionernas renhet* som till *mellanfraktionernas storlek.*

Vid fraktionering af mycket svårartade blandningar, t. ex. bergolja o. dyl., torde man med fördel kunna begagna den anordning, som beskrifvits af WEIGERT[1] och i förbättrad form af MENDELEJEFF[2]. Denna består däri, att flera kolfvar med hvar sin deflegmator kombineras på det sätt, att den ånga,

[1] FRESENIUS, Zeitsch. anal. Chemie, 23, 365 (1884).
[2] Berichte d. d. Chem. Ges. 16, 1225 (1883).

Digitized by Google

som passerat deflegmatorn n:r 1, ledes ned till bottnen af kolfven n:r 2, o. s. v. MENDELEJEFF har på detta sätt vid destillation af bergolja från Baku kombinerat ända till 5 kolfvar. Vid användning af förf:s kombinerade deflegmator på hvarje kolf torde sannolikt, utan men för resultatet, kolfvarnas antal kunna nedbringas exempelvis till 2 eller 3. Destillationen bedrifves vid MENDELEJEFFS anordning på det sätt, att, sedan första fraktionen uppsamlats, apparaten får afsvalna så mycket, att återsugning uppstår, hvarpå destillationen börjar på nytt för vinnande af nästa fraktion, o. s. v.

Efterskrift. Sedan ofvanstående var nedskrifvet, har LORD RAYLEIGH[1] offentliggjort en intressant undersökning öfver destillation af binära blandningar, och i sammanhang därmed beskrifvit en ny apparat för fraktionerad destillation, så beskaffad, att hur stora mängder som helst af en binär blandning i densamma kunna uppdelas i sina beståndsdelar, utan att destillationen behöfver afbrytas.

Apparaten utgöres af tvenne spiraler af kopparrör, om 9 mm:s diam. och 9 meters sammanlagd längd, förenade med hvarandra genom ett mellanstycke af glas eller mässing. Den öfre spiralen, som är något kortare än den andra, tjänstgör vid destillationen som *deflegmator*, den undre som *destillationskärl.* Bägge spiralerna måste, medan apparaten är i gång, hållas vid konstanta temperaturer, motsvarande de två vätskornas kokpunkter. Blandningen, som skall destilleras, får droppa in tämligen raskt i mellanstycket mellan de båda spiralerna. Destillationen sker sålunda, under det att vätskan långsamt flyter ned genom den undre spiralen. Apparaten synes endast vara profvad på vatten-alkoholblandningar af resp. 20, 40, 60 och 75 *vikts-%.* Destillationsspiralen var härunder omgifven af kokande vatten, medan deflegmationsspiralen hölls vid ungefär 77°. Vid dessa profdestillationer erhölls å ena sidan (ur destillationsspiralens nedre ända) rent vatten eller vatten med högst $^1/_2$ % alkohol, och å andra sidan ett destillat om 89 (efter den 20-procentiga blandningen) till 90,3 vikts-% alkohol, motsvarande 92,5—93,5 vol.-%.

[1] LORD RAYLEIGH, On the Distillation of Binary Mixtures. Philos. Mag. and Journal of Sciences. Ser. 6, vol. 4, n:r 23 (nov. 1902).

Digitized by Google

Själfva destillationsresultatet torde sålunda icke kunna sägas vara nämnvärdt bättre, än hvad som bör kunna erhållas med författarens kombinerade apparat, åtminstone om denna göres af något större dimensioner än de i det föregående uppgifna. Dessutom torde böra beaktas, att LORD RAYLEIGHS apparat genom de två baden, som under destillationen måste hållas vid konstanta temperaturer, är väsentligt mera komplicerad. Till ersättning medgifver den dock, såsom redan påpekats, destillationens drifvande fullt kontinuerligt under obegränsad tid, hvilket ju kan vara en fördel vid bearbetning af mycket stora substansmängder.

På grund af de å sid. 44 och 58 utvecklade synpunkterna synes det mycket antagligt, att LORD RAYLEIGHS apparat, såvidt det är fråga om destillation af måttligt svårflyktiga vätskor, skall kunna afsevärdt förenklas genom utelämnande af badet omkring den öfre (deflegmator-) spiralen resp. genom deflegmatorns utbytande mot författarens kombinerade apparat.

Ultuna, Uppsala i dec. 1902.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

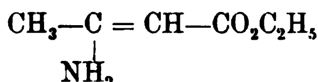
BAND 1.

Über das Verhalten des β-Aminocrotonsäureesters

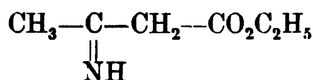
von HANS EULER.

Mitgetheilt am 11 Februar 1903 von *P. T. Cleve.*

Die bekannte charakteristische Fähigkeit der aromatischen Amine, mit salpetriger Säure Diazoniumsalze zu bilden, wurde in einer früheren Arbeit[1] auf die Atomgruppierung $= C—NH_2$ zurückgeführt. Eine solche Atomgruppierung zeigt der Aminocrotonsäureester:



welcher deshalb einer wiederholten Untersuchung unterworfen wurde. Für diesen Körper kommen 2 Konstitutionsformeln in Betracht, nämlich ausser der obigen Formulierung als *Aminocrotonsäureester* die Formulierung als *Iminobuttersäureester:*



Schon in den meisten früheren Untersuchungen entschieden sich die Verfasser zu gunsten der Aminformel, nämlich Collie,[2] da eine entsprechende Nitrosoverbindung nicht erhalten werden konnte, Conrad und Eppstein[3] da Dialkylderivate des Acetessigesters nicht mehr mit Ammoniak reagierten, Knoevenagel[4] und Emery[5] auf Grund der Versuche von O.

---

[1] Öfversigt. Vet.-Akad. Förh. 4, 1902.
[2] Ann. 226, 294.
[3] Ber. 20, 3052.
[4] Ber. 32, 853.
[5] Ann. 260, 148.

Digitized by Google

KUCKERT,[1] welcher fand, dass noch sekundäre Amine, Dialkylamine mit Acetessigester reagierten.

Das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelbindung wird ferner dadurch bewiesen, dass, wie ich gefunden habe, Permanganat in neutraler Lösung in der Kälte sofort durch den Aminoester reduciert wird. Der Ester verhält sich in dieser Hinsicht z. B. dem Allylamin ganz analog.

Der besprochene Körper tritt in 2 verschiedenen Krystallformen auf, welche verschiedene Schmelzpunkte zeigen, nämlich 20° und 32°. Diese entsprechen aber nicht etwa den beiden erwähnten chemisch möglichen Isomeren, sondern stellen nach den Untersuchungen von BEHREND, MEYER und BUCHHOLZ,[2] sowie von KNOEVENAGEL[3] physikalisch Isomere und zwar des Aminoesters vor. Richtiger ist wohl die Annahme, dass eine sterische (cis-trans) Isomerie vorliegt.

Bei der folgenden Untersuchung wurde der Aminoester immer nach PRECHT[4] durch Einleiten von trockenem Ammoniak in Acetessigester dargestellt, und demgemäss (vergl. BEHREND l. c.) immer in der niedrig schmelzenden Modifikation erhalten.

Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, kann die salpetrige Säure in wässriger Lösung auf die Aminogruppe des Esters weder unter Nitritbildung noch diazotierend einwirken, da die unmittelbare Reaktion in der Abspaltung der Aminogruppe besteht.

Es ergab sich dies aus der quantitativen Verfolgung:

1) Der Geschwindigkeit der Amoniakabspaltung aus dem Aminoester.

2) Des vollständigen Reaktionsverlaufs zwischen der salpetrigen Säure und dem gelösten Aminocrotonsäureester (= Acetessigester + NH_3).

I.

Die Zersetzung des Aminoesters in Acetessigester und Ammoniak ist schon von DUISBERG[5] und COLLIE beobachtet worden. Um aber zu erfahren, wie lange sich der Ester in saurer Lösung hält, wurden quantitative Versuche über die Geschwin-

[1] Ber. 18, 618.
[2] Ann. 314, 200.
[3] Ber. 32, 853.
[4] Ber. 11, 1194.
[5] Ann. 213, 171.

Digitized by Google

digkeit der Ammoniakabspaltung angestellt. Zu diesem Zwecke wurde eine Methode ausgearbeitet, Amminocrotonsäureester quantitativ in Gegenwart von Acetessigester zu bestimmen. Dieselbe gründet sich auf die von COLLIE konstatierte Thatsache, dass β-Aminocrotonsäureester viele Schwermetallsalze, wie z. B. $FeCl_3$ unter Ausscheidung von Metallhydroxyd fällt. Dabei wird Acetessigester frei, und giebt mit überschüssigem Salz die bekannte Violettfärbung. Es wurde nun gefunden, dass aller Aminoester sich mit $FeCl_3$ umsetzt, bevor das violett gefärbte lösliche Eisensalz des Acetessigesters entsteht, und Kontrollanalysen zeigten, dass der Punkt, an welchem die Auflösung des flockigen Eisenhydroxyds unter Bildung des Acetessigestersalzes beginnt, bei geeigneten Konzentrationsverhältnissen ziemlich scharf festgestellt werden kann. Solange noch Aminoester vorhanden ist, scheidet sich bei energischem Umrühren Eisenhydroxyd aus der farblosen Lösung flockig ab; sobald aber die Bildung des Acetessigestersalzes beginnt, verschwinden die Flocken, und die Lösung wird colloidal trübe und zugleich gefärbt.

Man verfährt also in folgender Weise: Die zu untersuchende Lösung wird mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt titriert (c:a 1 norm. Lösung eignet sich am besten), bis die zuerst entstehende flockige Fällung in der beschriebenen Weise in die colloidale Lösung übergeht. Die verbrauchte Eisenmenge ist æquivalent mit dem aus dem Aminoester freigemachten Ammoniak. Mit diesem Verfahren wurden folgende Resultate erhalten:

1) Eine $^1/_{10}$ norm. wässrige Lösung des Aminoesters wird in Gegenwart einer æquivalenten Menge Salzsäure in weniger als 5 Minuten vollkommen in Ammoniak und Acetessigester gespalten.

2) Wird eine $^1/_{10}$ normale Lösung von Aminoester (ohne Zusatz von Salzsäure) sich selbst überlassen, so ist bei 18° in etwa 60 Stunden die Hälfte der Estermenge zersetzt.[1]

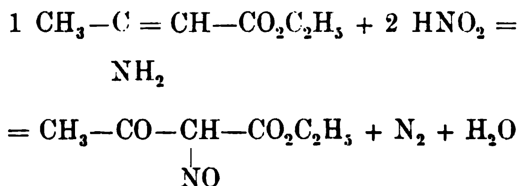
3) .War die $^1/_{10}$ norm. Aminoesterlösung $^1/_{100}$ norm. in Bezug auf zugesetzte Schwefelsäure, so wurde die der Säuremenge entsprechende Estermenge augenblicklich zersetzt, hierauf trat die früher für wässrige Lösung gefundene Geschwindigkeit ein.

[1] Die Versuche wurden so ausgeführt, dass der nicht zersetze Ester nach Ausäthern und Abdestillieren des Äthers titriert wurde.

Digitized by Google

Hieraus muss wohl geschlossen werden, dass salpetrige Säure den Aminocrotonsäureester augenblicklich in Acetessigester und Ammoniak spaltet. Die weitere Einwirkung der salpetrigen Säure geschieht also auf Acetessigester.

Die Reaktion zwischen dem Aminocrotonsäureester und salpetriger Säure ist von Collie untersucht worden, welcher dieselbe in folgender Weise[1] formuliert:



$$1\ CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{C} = CH-CO_2C_2H_5 + 2\ HNO_2 =$$

$$= CH_3-CO-\underset{\displaystyle NO}{\overset{|}{CH}}-CO_2C_2H_5 + N_2 + H_2O$$

Diese Formulierung bestätigt sich indessen nicht.

Collie verwendete zu seinen Versuchen æquivalente Mengen, wie aus seinen eigenen Angaben der Mengenverhältnisse hervorgeht, und zweitens tritt N_2, wenn es überhaupt entsteht, bei der besprochenen Reaktion nur in sehr kleinen und wechselnden Mengen auf, und muss durch eine unbedeutende Nebenreaktion veranlasst sein. Nach Collie reagiert die Lösung nach der Umzetzung sauer, eine Beobachtung welche ich nicht bestätigen kann.

Ich habe die Reaktion der salpetrigen Säure mit Acetessigester einer erneuten Untersuchung unterworfen und zwar mit wechselnden Mengen der beiden Körper. Sämtliche Versuche sind bei Zimmertemperatur ausgeführt.

I. 1 Mol. Aminoester + 1 Mol. Natriumnitrit + $^1/_2$ Mol. H_2SO_4 in $^1/_{10}$ norm. Lösung.

In obigen Verhältnissen wurden die Lösungen von Aminoester und Natriumnitrit gemischt und dann die verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Es trat dabei eine nach wenigen Minuten vorübergehende Rotfärbung auf. Gasentwicklung trat nicht ein. Nach einer Stunde zeigte sich die Reaktion bereits beendigt, indem eine Probe der schwach alkalischen Lösung, direkt mit Äther ausgeschüttelt, die der Hälfte des angewandten Aminocrotonsäureester entsprechende Menge

[1] Ann. 226, 309.

Digitized by Google

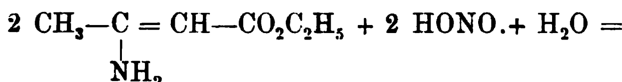
Acetessigester hinterliess.[1] Hierauf wurde die Lösung genau mit Salzsäure neutralisiert, wieder extrahiert und eine der vorher gefundenen Menge Acetessigester æquivalente Menge Isonitrosoacetessigester erhalten.

Aus 1,2 g. Aminocrotonsäureester:

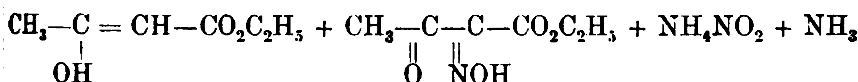
Erhalten: 0,6 g. Acetessigester; 0,7 g. Isonitrosoacetessigester.
Berechnet: 0,6 g. » 0,74 g. »

In der ursprünglichen Lösung wurde Ammoniumnitrit nachgewiesen. Genau dieselben Resultate wurden mit einer nach 3 Tagen entnommenen Probe erhalten.

Die gefundenen Resultate entsprechen quantitativ folgender Reaktionsgleichung:



$$2\ CH_3{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}} = CH{-}CO_2C_2H_5 + 2\ HONO. + H_2O =$$



$$CH_3{-}\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}} = CH{-}CO_2C_2H_5 + CH_3{-}\underset{\displaystyle O}{\underset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}{-}CO_2C_2H_5 + NH_4NO_2 + NH_3$$

D. h. der Aminoester wird zuerst vollständig in Acetessigester verwandelt, welch letzterer zur Hälfte nitrosiert wird, während die zweite Hälfte der salpetrigen Säure mit dem freigewordenen Ammoniak gesättigt wird. Der Überschuss an Ammoniak macht die Lösung schwach alkalisch.

II. 1 Mol. Aminoester + 1 Mol. Natriumnitrit + 1 Mol. H_2SO_4 in 1/10 norm. Lösung.

Ester und Nitrit wurden wie im vorigen Versuch gemischt und die Säure dann zugesetzt. Die wie vorher anfangs eintretende Rotfärbung verschwand schnell beim Zusatz der zweiten Hälfte der Säure. Gasentwicklung trat nur bei energischem Schütteln und nur in zu vernachlässigender Menge ein (15 cc N_2 auf 6,5 g. Aminoester). Die Lösung zeigte nach zwei Stunden neutrale Reaktion und enthielt Nitrit. Durch direktes Ausschütteln mit Äther wurde eine mit dem ursprünglichen Aminoester æquivalente Menge Isonitrosoacetessigester erhalten.

[1] Der Acetessigester wurde als frei von Aminoester erkannt. Der Isonitrosoester geht natürlich aus alkalischer Lösung nicht in den Äther.

Digitized by Google

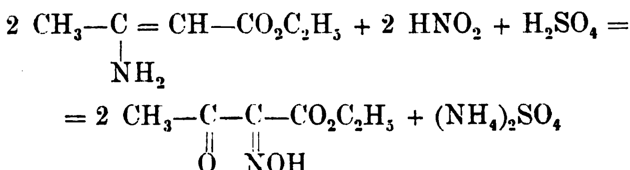
Aus 1,2 g. Aminocrotonsäureester:

Erhalten: 1,45 g. Isonitrosoacetessigester.

Berechnet: 1,47 g. »

(Mit der Zeit wurde die Lösung schwach sauer.)

Es ergiebt sich also folgende Formel:



D. h. der gesamme Aminoester wird in Isonitrosoacetessigester übergeführt.

III. 1 Mol. Aminoester + 2 Mol. Natriumnitrit + 1 Mol. H_2SO_4 in 1/10 norm. Lösung.

Auch hier trat beim Zusatz der Schwefelsäure die oben erwähnte Rotfärbung, dagegen, auch als der Versuch bei 40° wiederholt wurde, keine Stickstoffentwicklung ein.

Da nach den vorstehenden Resultaten die salpetrige Säure in wässriger Lösung nicht zur Einwirkung auf die Gruppe $R_2C = \underset{\substack{|\\ NH_2}}{C}R$ des Aminocrotonsäureesters gebracht werden kann, wurde das Verhalten dieses Aminoesters gegen Amylnitrit in absolut ätherischer Lösung studiert.

Bei dieser eben in Angriff genommen Untersuchung ergab sich das auffallende Resultat, dass aus der genannten Lösung schon bei mässiger Wärme glatt und fast augenblichlich eine in Äther unlösliche, in Wasser lösliche neutrale Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 170° ausfällt, welche nach den bisherigen Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung die Formel $C_3H_6N_2O_2$ besitzt und also unter Spaltung der Kohlenstoffkette entstanden ist.

Struktur und Derivate der neuen Verbindung sind zum Gegenstand einer eingehenden Untersuchung gemacht worden.

Stockholms Högskola, Februar 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

Zur Kenntnis der aliphatischen Amine.

Von HANS EULER.

Mitgetheilt am 11. März 1903 von *P. T. Cleve*.

In einer früheren Arbeit[1] wurde mitgeteilt, dass salpetrige Säure mit Vinylamin nach Art der aromatischen Amine unter lebhafter Stickstoffentwicklung reagiert. Diese Thatsache schien mit den Ergebnissen von W. MARCKWALD[2] im Widerspruch zu stehen, da MARCKWALD starke Beweise dafür beigebracht hat, dass die Base als Äthylenimin formuliert werden muss. MARCKWALD hat nämlich gefunden, dass GABRIEL's Vinylamin Permanganat in der Kälte nicht reduciert, während dies mit Neurin der Fall ist. Ich kann diese Beobachtung bestätigen; nachdem ich mich überzeugt habe, dass sowohl Allylamin wie β-Aminocrotonsäureester Permanganat augenblicklich zersetzen (1 Mol. Allylamin entfärbt augenblicklich mehr als 1 Mol. Permanganat) scheint mir die Annahme einer Kohlenstoffdoppelbindung nicht mehr haltbar zu sein, und es liegt dann kein Grund vor, die Konstitution der Base als Äthylenimin zu bezweifeln.

Es war deshalb von Interesse diesen scheinbaren Widerspruch durch eine eingehendere Untersuchung des anfangs erwähnten Reaktionsverlaufs zu heben, und ich teile im folgenden die diesbezüglichen Ergebnisse mit, zugleich mit den allgemeinen Schlüssen, welche daraus gefolgert werden können. Da der Reaktionsverlauf je nach den relativen Mengen von

[1] Öfv. K. Vet.-Akad., Stockholm 1902, N:r 4.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2036 und 34, 3544.

Digitized by Google

Base und salpetriger Säure ein ganz verschiedener ist, wurde zum besseren Vergleich zuerst das Verhalten eines bekannten primären Amines klargelegt.

I. Methylamin und salpetrige Säure.

1. 1 Mol. Methylamin + 1 Mol. salpetrige Säure.

Neutralisiert man 1 Mol. Methylamin mit 1 Mol. salpetrige Säure, so erhält man eine Lösung, welche ohne Gas zu entwickeln gekocht und konzentriert werden kann. Über Schwefelsäure wird schliesslich wasserfreies Methylaminnitrit in Form farbloser, wohl ausgebildeter, äusserst zerfliesslicher Krystalle erhalten.

2. 1 Mol. Methylaminnitrit + 1 Mol. salpetrige Säure.[1]

Versetzt man 1 Mol. Methylamin in wässriger Lösung mit 2 Mol. salpetriger Säure,[2] so entwickelt die Lösung bei 40° ein Gemisch von N_2 und NO, und zwar wurde auf ein Mol. Methylaminnitrit 1 Mol. N_2 und $^2/_3$ Mol. NO erhalten.

3. 1 Aequ. Methylaminsulfat + 1 Mol. salpetrige Säure.[1]

Die Reaktion verläuft mit einer bedeutend geringeren Geschwindigkeit als die vorige, wie aus der Tabelle 2 hervorgeht, und führt im wesentlichen zu den Reaktionsprodukten N_2, CH_3OH und HCl.

Die Beobachtung des Reaktionsverlaufs wird dadurch gestört, dass in der zur Reaktion erforderlichen Zeit die salpetrige Säure selbst zum Teil sich zersetzt.

II. Äthylenimin und salpetrige Säure.

Die Darstellung des Imins geschah nach dem GABRIEL'schen Verfahren aus Bromäthylphtalimid. Die überdestillierte

---

[1] Siehe experimenteller Teil, Seite 73.

[2] Die salpetrige Säure wurde aus Baryumnitrit und Schwefelsäure dargestellt, das gebildete Baryumsulfat wurde nicht abfiltriert.

Digitized by Google

Base wurde stets in Wasser aufgenommen, und der Gehalt der Lösung durch Titrieren einer Probe mit 1n Salzsäure ermittelt.

1. 1 Mol. Imin + 1 Mol. salpetrige Säure.

Ebensowenig wie beim Methylaminnitrit trat Gasentwicklung ein. Die Mischung färbte sich in der Kälte vorübergehend citronengelb. Eine Nitrosoverbindung konnte indessen nicht isoliert werden. Exp. Teil p. 74.

2. 1 Mol. Iminnitrit + 1 Mol. salpetrige Säure.

(1 Mol. Imin + 2 Mol. salpetrige Säure.)

Wie beim Methylamin reagieren die beiden Körper unter Entwicklung von N_2 und NO, hier jedoch im Verhältnis 2:1. Die Geschwindigkeit der Gasentwicklung, welche sich einer unimolekularen Reaktionsformel gut anschliesst, ist hier viel grösser, als beim Methylamin.

Ein Überschuss von Natriumnitrit ändert an dem Verlauf der Reaktion nichts.

3. 1 Mol. (Äquivalent) Iminsulfat + 1 Mol. salpetrige Säure.

Auch hier tritt Gasentwicklung ein, obwohl langsamer als in den obigen Fällen, aber immerhin sehr viel schneller als der Zersetzung einer reinen Lösung von salpetriger Säure von entsprechender Konzentration entspricht. Das Gasgemisch war relativ reicher an NO (50% NO, 50% N_2), welchem jedoch etwas N_2O beigemengt gewesen zu sein schien.

Was die Zersetzung von verdünnten Lösungen der salpetrigen Säure allein angeht, so erfolgt dieselbe wie bekannt nach der Gleichung



$$3HONO = HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Geschwindigkeit und Menge der entwickelten Gase sind jedoch in hohem Grade von der Konzentration der Lösung abhängig, wie im experimentellen Teil gezeigt wird.

Digitized by Google

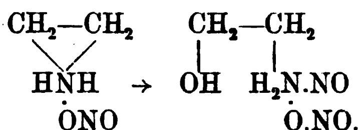
III. Theoretisches.

Aus den mitgeteilten Versuchen geht hervor, dass die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Äthylenimin und Methylamin, wenn auch mit verschiedener Geschwindigkeit, (mit Äthylenimin viel schneller) so doch im wesentlichen gleich verläuft. Weiter folgt das wesentliche Resultat, dass Äthylenimin *nicht* in der Art der *sekundären* Amine, also *nicht als solches* mit der salpetrigen Säure reagiert.

Aus den erhaltenen quantitativen Resultaten ergiebt sich also folgendes:

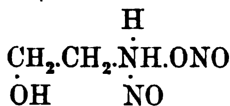
1. 1 Mol. salpetrige Säure verbindet sich mit 1 Mol. der Base unter Nitritbildung.

2. Was die Einwirkung von 1 Mol. salpetrige Säure auf 1 Mol. Iminnitrit betrifft, so kann man sich folgende specielle Vorstellung machen: Entweder ist im Nitrit der Äthyleniminring noch nicht gesprengt, und dann addiert sich HONO unter Spaltung des Ringes:

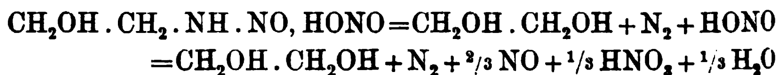


Oder die salpetrige Säure reagiert mit dem schon gebildeten Oxyäthylaminnitrit unter Wasseraustritt. Im letzten Falle ist die Analogie mit der entsprechenden Reaktion des Methylamins vollständig.

Was nun auch eintritt, so entsteht ein unbeständiges Molekül



welches sich in $CH_2OH—CH_2OH$, N_2 und salpetrige Säure zersetzt nach der Gleichung:

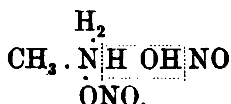


$$CH_2OH . CH_2 . NH . NO, HONO = CH_2OH . CH_2OH + N_2 + HONO$$
$$= CH_2OH . CH_2OH + N_2 + {}^2/_3\,NO + {}^1/_3\,HNO_3 + {}^1/_3\,H_2O$$

Digitized by Google

da die salpetrige Säure bei dieser Reaktion wahrscheinlich nicht als solche freigemacht wird, sondern im wesentlichen direkt ihre Spaltungsprodukte nach der Gleichung $3\,HONO = HNO_3 + 2\,NO + H_2O$ liefert.

Dass hierbei die salpetrige Säure keine aussergewöhnliche Rolle spielt, geht aus den mit Methylamin gewonnenen Resultaten und folgender Überlegung hervor: Die Thatsache, dass reines Nitrit äusserst beständig ist, dass aber ein Überschuss an freier salpetriger Säure eine Gasentwicklung hervorruft, welche ausserordentlich viel schneller verläuft, als die Zersetzung der salpetrigen Säure selbst, wird verständlich, wenn man annimmt, dass aus dem Nitrit und der Säure unter Wasseraustritt folgendes Molekül entsteht:



Erst hierdurch wird die Abspaltung von Stickstoff möglich, da eine direkte Bindung zwischen zwei Stickstoffatomen erfolgt ist. Da der basische Charakter des Amins durch Eintritt der NO-Gruppe verschwunden oder jedenfalls herabgesetzt worden ist, so tritt die anfangs an das Amin gebundene salpetrige Säure aus dem Molekül aus.

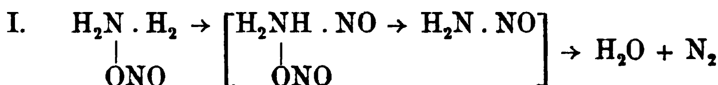
Auf Grund dieser Vorstellung können die Reaktionen zwischen Ammoniak sowohl als zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen und salpetriger Säure von einem gemeinsamen Gesichtspunkt aus erklärt werden.

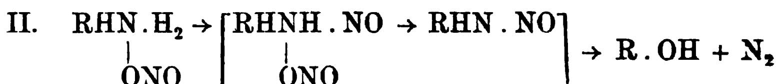
Immer tritt zuerst ein Wasserstoffatom des Nitrits gegen NO aus, wodurch N an N gebunden wird. Die so gebildete Nitrosoverbindung spaltet sogleich salpetrige Säure ab und zeigt dann ein je nach ihren Zersetzungsmöglichkeiten verschiedenens Verhalten.

Liegt das Nitrit von NH_3 oder einem primären Amine vor, so kann das Molekül in Hydroxylverbindungen (Wasser bzw. Alkohol) und Stickstoff zerfallen. Wird von einem sekundären Amin ausgegangen, so enthält die Nitrosoverbindung keinen Wasserstoff mehr am Stickstoff und ist beständig. Wird schliesslich auch bei tertiären Aminen die Bildung einer Nitrosoverbindung angenommen, so muss doch diese gleich wieder zerstört werden, da nur N_2O_3, aber nicht mehr

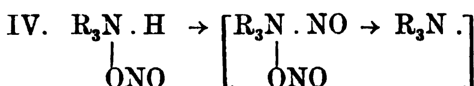
Digitized by Google

HONO abgespaltet werden kann. Folgende Formeln mögen das Gesagte erläutern:









Als ein weiterer Beweis kann das von K. ARNDT[1] eingehend studierte Verhalten des Ammoniumnitrits angesehen werden. Wie nämlich in der erwähnten Arbeit gezeigt wurde, geht die Zersetzung des Ammoniumnitrits in Stickstoff und Wasser in der Wärme so vor sich, dass ein Teil des Ammoniumnitrits hydrolysiert wird, und die dadurch freigemachte salpetrige Säure mit dem Salz reagiert. Auch die experimentellen Ergebnisse von A. A. BLANCHARD[2] stehen mit der oben gegebenen Darstellung im Einklang.

Experimenteller Teil.

Alle Versuche wurden bei 40° ausgeführt. Die Lösung befand sich in Jenaerkölbchen von dem jeweils angegebenen Volumen. Die Kölbchen standen durch kurze Kapillarröhren in Verbindung mit einem mit konz. Kalilauge gefüllten Nitrometer gewöhnlicher Konstruktion, durch dessen untere Röhre das Gas eintrat. Die Menge des entwickelten im Gasgemisch enthaltenen NO wurde durch Absorption des letzteren vermittels Ferrosulfatlösung ermittelt. Das so von NO befreite Gas wurde im Eudiometer einer kräftigen Funkenstrecke ausgesetzt um die Anwesenheit von N_2O zu prüfen. In einigen Fällen wurde das Gas zuerst mit Wasserstoff gemischt, eine Methode welche bekanntlich noch sicherere Resultate liefert.

[1] Zeitschr. phys. Chem. 39. 64. 1901.
[2] Zeitschr. phys. Chem. **41**, 681, 1902.

Digitized by Google

1. 1 Mol. Methylaminnitrit + 1 Mol. HONO.

a. In 1/20 norm. Lösung. 50 cc 1/10 n. Methylaminlösung mit 1,2 g $Ba(NO_2)_2$ vermischt, gaben nach Zusatz von 10 cc 1n $\frac{H_2SO_4}{2}$ und Verdünnung der Lösung auf 100 cc folgende Gasentwicklung. Tab. 1 a.

b. Dieselben Mengen wurden in doppelt verdünnter Lösung untersucht: Tab. 1 b.

Tab. 1 a.

1/20 norm. Lösung.

Nach Entwicklung und Entfernung von 14 cc ist die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Minuten	cc
0	0
25	24
50	42
100	61
150	74
200	84
250	92
300	97
350	101,5
400	105
∞	135

Von 32 cc einer Probe des Gasgemisches wurden 11 cc von $FeSO_4$ absorbiert.

Tab. 1 b.

1/40 norm. Lösung.

Nach Entwicklung und Entfernung von 17,5 cc ist die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Minuten	cc
0	0
25	6,5
50	13
100	24
150	33
200	41,5
250	48
300	54
350	59
400	64
∞	135

Von 30 cc einer Probe des Gasgemisches wurden 11,5 cc von $FeSO_4$ absorbiert.

---

2. 1 Aequ. Methylaminsulfat + 1 Mol. HONO.

50 cc 1/10 n Methylaminlösung und 0,59 g $Ba(NO_2)_2$ wurden mit 10 cc 1n $H_2SO_4/2$ versetzt. Nach Verdünnung der Lösung auf 200 cc wurde folgende Gasentwicklung beobachtet: Tab. 2.

Digitized by Google

Tab. 2.

$^1/_{20}$ norm. Lösung.

Nach Entwicklung und Entfernung von 5 cc wurde die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Stunden	cc
3	7,5
25	30
50	40

3. 1 Mol. Äthylenimin + 1 Mol. HONO (= 1 Mol. Äthyleniminnitrit).

0,036 g Mol. Äthylenimin mischte man mit einer Lösung salpetriger Säure, bereitet aus 4,14 g $Ba(NO_2)_2$ = 0,036 g Mol. und 36 cc 1 norm. $\frac{H_2SO_4}{2}$. Bei 40° trat keine Gasentwicklung ein. Die beim Mischen vorübergehend gelb gefärbte Lösung wurde ausgeäthert. Ein Rückstand der Ätherlösung wurde nicht gefunden. Hierauf wurde die wässrige Lösung mit Wasserdampf erhitzt. Nach kurzer Zeit schäumte die Lösung auf und färbte sich plötzlich rotbraun. Eine Nitrosoverbindung konnte aber ebonsowenig wie vorher mit Sicherkeit nachgewiesen werden. Da beim Einengen der rotbraunen Lösung auf dem Wasserbad sich Neigung zur Verharzung zeigte, wurde dieselbe nach Entfärbung durch Tierkohle, im Vakuum über Kali koncentriert. Bei Syrupkonsistenz tritt auch hier unter Gasentwicklung und Braunfärbung spontane Zersetzung ein. Es ist wahrscheinlich, dass hierbei Glykol aus schon vorhandenem Oxyäthylaminnitrit gebildet wird; indessen konnte dasselbe aus dem geringen und schwer zu bearbeitenden Material nicht isoliert werden.

4. 1 Mol. Äthyleniminnitrit + 1 Mol. HONO.

50 cc $^1/_5$ norm. Äthylenimin, 20 cc normal $NaNO_2$, 20 cc 1 norm. $H_2SO_4/2$ in 250 cc gelöst: Tab. 3 a.

Die doppelten Mengen in 400 cc: Tab. 3 b.

Digitized by Google

Tab. 3 a.

1/25 norm. Lösung.

Nach Entwicklung und Entfernung von 70 cc ist die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Minuten	x cc	$a-x$	K
10	67	213	118
15	86	194	106
20	104	176	101
25	123	157	100
30	135	145	95
35	150	130	95
∞	280		

Tab. 3 b.

1/20 norm. Lösung.

Nach Entwicklung und Entfernung von 75 cc ist die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Minuten	x cc	$a-x$	K
5	67	558	100
10	132	488	103
15	192	428	106
20	250	370	112
25	300	320	115
30	341	279	115
35	379	241	117
40	408	216	114
45	431	189	115
50	454	166	114
60	492	128	114
70	521	99	114
∞	620		

Etwa 1/3 des Gasgemisches wurde von $FeSO_4$ absorbiert. Also 2/3 N_2, 1/3 NO.

In den obigen Tabellen Nr 3 a und 3 b ist der Versuch gemacht, die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Konstante auszudrücken. In der ersten Reihe ist die Reaktionszeit tabelliert, in der zweiten Reihe die in dieser Zeit entwickelte Gasmenge x in Kubikcentimetern, in der dritten Reihe die noch aus der Lösung entwickelbare Gasmenge (Differenz des Grenzwertes a und der bereits entwickelten Gasmenge x, in der vierten Reihe die Konstante K, berechnet für die Formel monomolekularer Reaktionen: $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$. (Die Konstante ist mit dekadischen Logarithmen berechnet.)

Dieser Berechnung liegt die Annahme zu Grund, dass der Verlauf der Reaktion durch die entwickelte Gasmenge angezeigt wird. Nach der im theoretischen Teil ausgesprochenen Ansicht über den Mechanismus der Reaktion ist diese Annahme gerechtfertigt. Da sich ausserdem das Verhältnis der beiden Gase N_2 und NO — die Lösungen wurden nie geschüttelt — während

Digitized by Google

der ganzen Reaktion konstant zeigte und beide Gase eine sehr geringe Löslichkeit in Wasser besitzen, so dürfte sich in dieser Weise die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen lassen. Tab. 3 a zeigt denn auch eine angenäherte, Tab. 3 b eine recht gute Konstanz der *K*-Werte.

5. 1 Aequ. Äthyleniminsulfat + 1 Mol. HONO.

10 cc normal Äthyleniminlösung, 10 cc 1n. $NaNO_2$ + + 20 cc 1n. $H_2SO_4/2$ in 100 cc (1/10 n. Lösung). Im Verlauf von 150 Minuten wurden 85 cc Gas entwickelt. Die Analyse derselben ergab 50 % NO, dem Rest schien etwas N_2O beigemengt gewesen zu sein. Hierauf wurde der Versuch abgebrochen, die Totalmenge des entwickelten Gases wurde also nicht bestimmt.

6. Lösungen der salpetrigen Säure.

1,17 g $Ba(NO_2)_2$ gelöst und mit 10 cc 1n. $H_2SO_4/2$ versetzt in 200 cc (1/20 n. Lösung): Tab. 4 a.

Dieselben Mengen in 100 cc: Tab. 4 b.

Die halben Mengen in 200 cc: Tab. 4 c.

Tab. 4 b.

Nach Entfernung von 5 cc wurde die Aufzeichnung begonnen.

Minuten	cc
25	20
50	35
100	56
200	76

Tab. 4 c.

Nach Entfernung von 5 cc wurde die Aufzeichnung begonnen.

Stunden	cc
2	6
3	8
5	11
10	13
25	20

Tab. 4 a.

Nach Entwicklung und Entfernung von 4 cc wurde die Aufzeichnung der Reaktion begonnen.

Stunden	cc
2	14
3	19
20	62,6
25	67,5
50	78,4
75	80,8

Das entwickelte Gas bestand aus NO, dem stets einige Prozente (3—5 %) Stickstoff beigemischt waren.

Stockholms Högskola, März 1903.

Tryckt den 7 maj 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

Über Ammoniak und Metallammoniakbasen I.

von HANS EULER.

Mitgetheilt den 11. März 1903 durch *S. Arrhenius.*

I.

Die Konstitution des gelösten Ammoniaks ist in letzter Zeit Gegenstand zahlreicher Studien gewesen. Unter den Hypothesen, welche den Übergang von 3-wertigem in 5-wertigen Stickstoff behandeln, mögen hier diejenige von WERNER[1] genannt werden, in welcher dieser Autor seine bekannten Anschauungen über Haupt- und Nebenvalenzen einführt, ferner diejenige von HANTZSCH[2] in welcher die Annahme der Hydratation der Ionen zur Erklärung herangezogen wird, die Hypothese von L. SPIEGEL[3] der durch Elektronen bewirkten »Neutralaffinitäten», und die Ansichten von W. HINRICHSEN.[4]

Keine dieser Arbeiten, so viel richtiges sie auch enthalten mögen, macht Anspruch, das Problem irgendwie quantitativ behandeln zu können, und es ist kaum abzusehen in welcher Weise aus denselben quantitative Resultate entwickelt werden können. Ferner aber setzen diese Darstellungen die Annahme von — keineswegs sicheren — Hülfshypothesen voraus.

Diese Arbeiten, sowie die Untersuchung von C. FRENZEL[5] sollen später besprochen werden.

---

[1] Vergl. besonders Liebigs Ann. 322. 261, 1902.
[2] Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 258. 1900.
[3] Zeitschr. anorg. Chem. 29, 365. 1902.
[4] Zeitschr. phys. Chem. 39, 304. 1902.
[5] Zeitschr. anorg. Chem. 32, 319. 1902.

Digitized by Google

Die folgende, schon früher[1] für einen anderen Fall gegebene Entwicklung ist von solchen Voraussetzungen frei und stützt sich nur auf die Grundsätze der modernen Lösungstheorie.

I.

Bekanntlich zeigen die Ammoniumsalze in chemischer, physikalischer und krystallograpischer Hinsicht eine auffallende Analogie mit den Alkali- besonders den Kaliumsalzen. Das Radikal bezw. Ion NH_4 zeigt chemisch in jeder Hinsicht[2]) den Charakter der Alkalimetalle, was zahlenmässig durch die Grösse seiner Haftintensität zum Ausdruck kommt.

Nachdem nun die Alkalien zu den stärksten Elektrolyten gehören, wäre auch für wässrige Ammoniaklösungen eine Dissociation zu erwarten, welche etwa derjenigen einer gleich konzentrierten Kalilauge gleichkommt[3] (etwa 90 % in 0,1 norm. Lösung). Statt dessen erweist sich Ammoniak als eine ziemlich schwache Basis; nur etwa 1 % derselben ist (in 0,1 norm. Lösung) in die Ionen NH_4 und OH gespalten. In diesem Widerspruch zwischen dem stark positiven Charakter des Ammoniums und der schwachen Basicität des Ammoniaks[4] liegt das Problem, das so vielfach behandelt worden ist.

Für die hier auftretenden Gleichgewichte gelten zunächst folgende Beziehungen: (Es bedeutet C die Konzentration der betr. Molekülarten)

$$\text{I.}\quad C_{NH_3} = KC_{NH_4OH}$$

$$\text{II.}\quad C_{\overset{+}{NH_4}} \cdot C_{\overline{OH}} = K_2 C_{NH_4OH}$$

In einer gegebenen Ammoniaklösung ist die Totalkonzentration sowie die Konzentration der Ionen $\overline{OH}$ also auch der Ionen $\overset{+}{N}H_4$ bestimmbar. Macht man nun die naheliegende Annahme,

[1] Öfvers. Svenska Vet. Akad. Förh. 1900. Zeitschr. phys. Chem. 36, 405. 1901.

[2] Vergl. A. Coehn, Über Ammoniumamalgam, Zeitschr. anorg. Chem. 25, 430, 1900.

[3] Eine solche Annahme hat Arrhenius bereits in seiner Gradualabhandlung (Stockholm 1883) gemacht. Siehe daselbst II, 3.

[4] Methyl- Dimethyl- und Trimethylamin sind zwar weiter dissociiert, keine dieser Basen erreicht aber an Stärke die Alkalibasen; dies ist erst beim Tetramethylammoniumhydroxyd der Fall.

Digitized by Google

dass NH_4OH so weitgehend dissociiert ist, wie KOH, so ergeben sich die Konzentrationen sämmtlicher anwesenden Molekülarten. Für eine 0,1 norm. Lösung finden wir:

$$C_{\overline{OH}} = C_{\overset{+}{NH_4}} = 0{,}0015$$

Da nach den Angaben von Kohlrausch schon in einer 0,001 norm. KOH-Lösung die Dissociation eine vollständige ist, so ist unter der gemachten Voraussetzung die Konzentration von NH_4OH praktisch = O, jedenfalls $< 0{,}00001$

somit $$C_{NH_3} = 0{,}1 - 0{,}0015 = 0{,}0985$$

Für eine 1 norm. Ammoniaklösung ergeben sich unter der für diese Konzentration (freilich nur annähernd gültigen) Voraussetzung $\alpha = \frac{\Lambda_1}{\Lambda_\infty}$ (wo α den Dissociationsgrad, Λ das Leitvermögen angiebt) folgende Konzentrationen der einzelnen Molekülarten:

$$C_{\overline{OH}} = C_{\overset{+}{NH_4}} = 0{,}04$$

$$C_{NH_3} = 1 - 0{,}04 = 0{,}96.$$

Es frägt sich nun, wodurch das nach (I) zu ermittelnde Gleichgewicht zwischen NH_3 und NH_4OH, also zwischen 3-wertigem und 5-wertigem Stickstoff bedingt ist.

Diese Frage lässt sich folgendermassen beantworten:

Ammoniumhydroxyd spaltet ausser OH-Ionen in zwar sehr geringem aber natürlich ganz bestimmtem Grad auch H-Ionen ab. Für diese gleichzeitige Dissociation existiert ein oberer Grenzwert: Wenn nämlich das Produkt der beiden aus dem Ammoniumhydroxyd abgespaltenen Ionen bei 25° den Wert $1{,}2 \cdot 10^{-14}$ erreicht hat, müssen die übrigen zu Wasser zusammentreten, und die der gebildeten Wassermenge entsprechende Menge Ammoniak muss von NH_4OH in NH_3 also der entsprechende Stickstoff von 5-wertigem in 3-wertigen Zustand übergehen.

Ist also ausserdem die Konzentration der H-Ionen welche von NH_4 abgespalten werden, bekannt, so lässt sich das Gleichgewicht (I) berechnen in der Art wie sich die Konstante der Hydrolyse eines Salzes aus den Dissociationskonstanten der beteiligten Stoffe berechnen lässt[1].

[1] Ganz analog ist natürlich das Gleichgewicht $NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$ zu behandeln.

Digitized by Google

Nimmt man nun an, dass primär das Ammoniumhydroxyd dem Kaliumhydroxyd auch an Stärke analog ist, so wäre in einer 1n. Lösung die Konzentration der OH-Ionen = 0,78. Wenn nicht Wasserbildung eintreten soll, darf also die Konzentration der H-Ionen nicht über den Wert $\frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{0,78} =$ $= 1,54 \cdot 10^{-14}$ wachsen. Ist umgekehrt die Abspaltung von H-Ionen aus dem Ammoniumhydroxyd eine stärkere, so erfolgt Übergang in NH_3. Da nun nach obiger Berechnung[1] in einer 1 norm. Ammoniaklösung die Konzentration der Hydroxylionen 0,04 beträgt, so ist der Maximalwert der in dieser Lösung möglichen H-Ionen $3 \cdot 10^{-13}$.

Das Gleichgewicht $NH_3 \rightleftarrows NH_4(OH)$ ist offenbar ein Specialfall des allgemein zwischen Anhydrid und Hydrat gültigen. Ich habe die dasselbe bestimmenden Gleichungen bereits vor über 2 Jahren[2] für den Fall Essigsäureanhydrid $\rightleftarrows$ Essigsäure (in verdünnter Lösung) aufgestellt.

Aus der Annahme dass neben der elektrolytischen Dissociation der Essigsäure

$$C_{CH_3COO} \cdot C_H = K_{2\,\text{Essigsäure}} \tag{1}$$

auch noch, wenn auch in äusserst geringem Grad die andere auftritt:

$$C_{CH_3CO} \cdot C_{OH} = K_2' \, C_{\text{Essigsäure}} \tag{2}$$

ergab sich (durch Multiplikation der beiden Gleichungen)

$$C_{CH_3COO} \cdot C_{CH_3CO} \cdot C_H \cdot C_{OH} = K_2 \, K_2^1 \, C^2_{\text{Essigsäure}}.$$

Ferner giebt

$$C_{\text{Anhydrid}} = C^2_{\text{Essigsäure}} \, k \tag{3}$$

---

[1] Das Gesagte kann auch in folgender Weise dargestellt werden:
Jedes Molekül besitzt in Bezug auf jedes seiner Atome einen Dissociationsdruck. Wie viele Ionen in einem bestimmten Lösungsmittel zufolge dieses Dissociationsdruckes abdissociirt werden, hängt erstens von den dielektrischen Eigenschaften des Lösungsmittels, zweitens aber auch, nach dem Massenwirkungsgesetz, von den Ionen des Lösungsmittels ab. Dieser Dissociationsdruck ist durch den osmotischen Druck (Konzentration) der Ionen zu messen, welcher mit ihm im Gleichgewicht steht oder stehen würde. Übersteigt z. B. beim Ammoniumhydroxyd das Produkt der so gemessenen Ionenkonzentrationen $[\overset{-}{OH}]\,[\overset{+}{H}]$ das Ionenprodukt des Wassers, so tritt Abspaltung des Wassers und Übergang von NH_4OH in NH_3 ein.

[2] Öfversigt Svenska Vet. Akad. 1900, n:r 9 und Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 405. 1901. Diese Ableitung scheint Frenzel (Zeitschr. anorg. Chem. 32, 319, 1902) übersehen zu haben.

Digitized by Google

woraus

$$C_{\text{Anhydrid}} = C_{CH_3COO} \cdot C_{CH_3CO} \cdot C_H \cdot C_{OH} \cdot \frac{1}{K_2 \cdot K_2'}$$

und da

$$C_H \cdot C_{HO} = K \qquad (4)$$

$$C_{\text{Anhydrid}} = C^2_{\text{Essigsäure}} \cdot \frac{K}{K_2 \cdot K_2'}$$

Oder nach (3)

$$k = \frac{K}{K_2 K_2'}$$

Das heisst: *Die Gleichgewichtskonstante des Anhydrids in verdünnter Lösung ergiebt sich aus der Dissociationskonstanten des Wassers und den Konstanten der H-Ionen und OH-Ionendissociation des Hydrats.*

Ganz dieselbe Rechnung, auf das *Ammoniak* angewandt, ergiebt:

Die Gleichgewichtskonstante k zwischen NH_3 und NH_4OH ist ebenfalls bestimmt durch die Gleichung

$$k = \frac{K_{\text{Wasser}}}{K_2 K_2'}$$

wenn mit K_2 und K_2' folgende Gleichgewichtskonstanten bezeichnet werden:

$$C_{\overset{+}{NH_4}} \cdot C_{\overset{-}{OH}} = K_2\, C_{NH_4OH}$$

und

$$C_{\overset{+-}{NH_3}} \cdot C_{\overset{+}{H}} = K_2'\, C_{\overset{+}{NH_4}}$$

Es liegt in der obigen Ausführung die Annahme, dass *ein Atom* (der Stickstoff selbst) gleichzeitig sowohl positive wie negative Ladungen aufnehmen kann. Die Annahme ist ja — wenn die Valenz als die Wirkung elektrischer Ladungen betrachtet wird — nichts anderes als der Ausdruck der Thatsache, dass mit einen Atom Stickstoff gleichzeitig 4 »positive» und ein »negatives» Atom eine stabile Verbindung bilden können.

Dass in *einem Molekül* in verschiedenen Radikalen zugleich H und OH abgespalten werden kann, ist ja schon von BREDIG[1] und WINKELBLECH[2] unter Aufstellung der diesbezüg-

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33, 1900.
[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 546, 1901.

Digitized by Google

lichen Gleichgewichtsbedingungen gezeigt worden. WINKELBLECH hebt jedoch hervor, »dass die Verhältnisse in Bezug auf die Dissociation an Stickstoffgruppen besonders komplicierte sind; ist doch nicht einmal bekannt, was Ammoniak in wässriger Lösung eigentlich darstellt. Nach HANTZSCH und SEBALDT soll NH_4OH nur einen Teil des Lösungsgleichgewichtes ausmachen».

Bei Einführung obiger Annahmen scheint sich eine Komplikation nicht zu ergeben. Es könnte etwa eingewendet werden, dass die Abspaltung von H-Ionen aus dem Ammoniumhydroxyd hypothetisch ist. Indessen dürfte jetzt die Vorstellung, dass schon im undissociierten Molekül alle Atome geladen sind und gerade dadurch ihre Valenz bethätigen ziemlich allgemein angenommen sein. Die Fähigkeit in den Ionenzustand überzugehen muss somit allen Atomen und Radikalen zugeschrieben werden.

Direkt ist diese Ionenkonzentration wohl nicht bestimmbar. Indessen ist das Studium von Metallammoniakbasen begonnen worden, um hier zunächst einen Einblick in die Dissociationsverhältnisse der Metallatome zu gewinnen.

II.

Die gegebene Beschreibung des Valenzwechsels lässt sich ohne weiteres auf denjenigen Valenzwechsel übertragen, welchen zwei Kohlenstoffatome erleiden, wenn ihre Kohlenstoffbindung aus einer einfachen in eine doppelte übergeht. Dieser Fall soll an der Hand von besonderen Versuchen über das Gleichgewicht: Oxybernsteinsäure — Fumarsäure



$$COOH \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot COOH \rightleftarrows COOH \cdot CH = CH \cdot COOH$$

in einer künftigen Mitteilung näher besprochen werden.

Auch der dritte wichtige Fall von Valenzwechsel, der Übergang eines Oxydationsgrades in einen anderen, etwa Cu_2O in CuO ist in ähnlicher Weise zu behandeln.

Speciell für diesen Fall, aber auch hinsichtlich der vorhererwähnten möchte ich folgenden Gesichtspunkt hervorheben:

Während man, besonders seit van't Hoffs Untersuchungen über kondensierte Systeme, die Zusammensetzung sog. Mole-

Digitized by Google

kularverbindungen, wie z. B. krystallwasserhaltiger Salze als Funktion der Temperatur und des Drucks betrachtet, pflegt man, im Vertrauen auf das Gesetz von der Konstanz der Valenz die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung als eine Konstante anzusehen. Dies ist um so auffallender, als die Ausnahmen von diesem Gesetz geradezu zahllos sind und ganze Körperklassen sich in die heutige Valenzlehre überhaupt nicht einfügen lassen. Man hat deshalb vielfach die Zuflucht zu sekundären Valenzkräften genommen, welche indessen weniger durch deutliche Definition als durch verschiedene Namen charakterisiert sind.

Eine solche Unterscheidung von chemischer Verbindung und Molekularverbindung, von Valenz und Nebenvalenz, scheint nicht zum Ziel zu führen.

Hingegen erscheint es nach dem Stand unserer Kenntnisse, besonders über Gleichgewichte in homogenen und kondensierten Systemen als konsequent, *die Zusammensetzung aller chemischen Verbindungen und Molekularverbindungen einheitlich als Funktion einer Valenzkraft* (wahrscheinlich elektrischer Natur) *ferner, wie van't Hoff es gethan hat, der Temperatur, des Druckes* (*und des Lösungsmittels*) *aufzufassen.*

Es muss dies in erster Linie dazu führen, die Stabilität der Verbindungen (bezw. ihre relativen Zersetzungsmöglichkeiten und Gleichgewichte unter wohl definierten äusseren Bedingungen) genauer zu fixieren; weiters zu einer Berücksichtigung derjenigen Verhältnisse unter welchen ein Körper entstanden ist. Es ist für die hier in Betracht kommenden Probleme in erster Linie wichtig zu erfahren, *unter welchen Bedingungen* ein Körper sich bildet oder zersetzt.

Dafür einige Beispiele:

Im Aethylalkohol ist der Kohlenstoff 4-wertig, im Aethylen 3-wertig (bezw. doppelt gebunden). Diese beiden Produkte betrachtet man (offenbar wegen der den Kohlenstoffverbindungen eigenen sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeiten) als stabile Verbindungen; man übersieht hierbei die Bildungsbedingungen wie Temperatur und Wasserdampfdruck unter welchen Alkohol und Aethylen in einander übergehen, also das wichtige Gebiet in welchen ein sich kontinuerlich verschiebendes Gleichgewicht zwischen 4-wertigen und 3-wertigen Kohlenstoff besteht. Im Übersehen dieses Gleichgewichts-

Digitized by Google

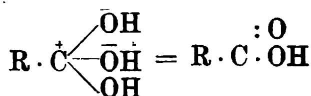
gebietes liegt der Grund für die gegenwärtig herrschende Auffassung der Valenz.[1])

»Zinn ist zwei- und vier-wertig.»

Die Fakta sind längst allgemein bekannt, welche zeigen dass sich zwei- oder vier-wertige Zinnverbindungen bilden, je nach dem Oxydationspotential der Lösung. Die das Oxydationspotential der Lösung bedingenden Sauerstoffionen setzen sich offenbar mit den den Zinnsalzen entsprechenden ins Gleichgewicht. Wir haben die vollständige Analogie zu den Gleichgewichtsverhältnissen bei krystallwasserhaltigen Salzen. Ist eine feste 4-wertige Zinnverbindung zugegen, welche in die 2 wertige übergeht, so haben wir ein Intervall, in welchem das Oxydationspotential konstant sein muss, analog dem »Umwandlungsintervall» bei krystallwasserhaltigen Salzen. Ist das gesammte Zinnsalz gelöst, so haben wir ein mit dem Oxydationspotential der Lösung sich kontinuierlich änderndes Gleichgewicht zwischen Sn^{II} und Sn^{IV}.

Was die Wasserabspaltung betrifft, so kann das obige Princip auch auf die Hydratation der Säuren und Basen angewandt werden.

Für den Wassergehalt dieser Körper kommt in erster Linie die absolute Grösse des Produktes der Dissociationsdrucke der H- und OH-Ionen in Betracht. So muss z. B. angenommen werden, dass in wässriger Lösung nur das Monohydrat der Salpetersäure beständig ist, weil ein grosses Produkt der Dissociationsdrucke die Bildung einer wasserhaltigeren Form verhindert, während bei der schwächeren Phosphorsäure zufolge der geringeren Dissociationen auch das Orthohydrat erhalten wird. Der gleiche Umstand bedingt den Zustand der Carboxylgruppe der organischen Säuren, aus deren Orthohydrat ein $\overset{+}{H}$- und $\overline{OH}$ abdissociiert worden sind nach dem Schema:



[1] In ähnlicher Weise hat früher im Gebiet der anorganischen Chemie die Nichtbeachtung der Gleichgewichtserscheinungen zur falschen Auffassung der vollständigen Verdrängung von Säuren und Basen geführt.

Digitized by Google

Unter den Basen sind es besonders die schwachen, welche in die Anhydroform (die Oxyde) übergehen. Dass dieselben auch als Säuren fungieren können, also neben OH-Ionen auch H-Ionen abspalten, geht aus der Bildung von Alkalisalzen wie Zinkat u. a. hervor. Der mehr oder weniger vollständige Übergang derselben in Anhydrid deutet auf einen erheblichen Dissociationsdruck der H-Ionen in diesen Körpern.

Das oben gegebene Princip möge schliesslich so formuliert werden: *Der Wechsel der Valenz tritt dadurch ein, dass gleichzeitig zwei entgegengesetzt geladene Ionen in solcher Menge abgespalten werden, dass ihr maximales Dissociationsprodukt überschritten wird.*

Dieser Satz ist natürlich sehr vielfacher experimenteller Prüfungen fähig. Ich habe mich zunächst der Untersuchung der Metallammoniakverbindungen zugewandt.

III.

Messungen an Metallammoniakbasen.

Während eine Anzahl von Metallammoniaksalzen von G. Bodländer [1] einer eingehenden und sehr exakten Untersuchung unterworfen worden sind, liegen hinsichtlich der freien Basen überhaupt neben sehr wenig chemischen so gut wie keine physikalisch-chemischen Messungen vor.

Auf die erhebliche Löslichkeit des Silberoxyds in Ammoniaklösungen hat mich Herr Prof. van't Hoff aufmerksam gemacht.

Ich teile hier die experimentellen Ergebnisse, soweit sie die Metalle Ag, Cu^{II}, Zn, Cd und Al und die Basen Ammoniak, Methylamin und Pyridin betreffen, kurz mit. Die aus diesen Resultaten zu ziehenden Konsequenzen sollen an die II. Mitteilung über Metallammoniakbasen angeschlossen werden.

Methoden der Messungen.

Die Bereitung gesättigter Lösung der Metallbasen geschah durch Schütteln eines grossen bekannten Überschusses

[1] Festschrift f. R. Dedekind, Braunschweig 1901. Zeitschr. f. anorg. Chem. 31, 1, 1902.

Digitized by Google

der frisch gefällten reinen und feuchten Oxyde bezw. Hydrooxyde mit Ammoniaklösungen von bekannter Konzentration. Der Wassergehalt derselben wurde besonders bestimmt und für die durch denselben verursachte Verdünnung der Ammoniaklösung korrigiert. Die Lösungen wurden, meist in zugeschmolzenen Röhren mindestens 20 Stunden im Thermostaten mit der Ammoniak- bezw. Aminlösung geschüttelt.

Wegen der leichten Veränderlichkeit eines Teiles der Hydroxyde[1] wurden nur frisch gefällte Präparate von hohem, bekanntem und jedesmal angegebenem Wassergehalt verwendet.

Die Bestimmung der Konzentrationen der so bereiteten Lösung geschach nach den unten angegebenen analytischen Methoden.

Die Messungen der Leitfähigkeit wurden nach der Methode und den Vorschriften von Kohlrausch ausgeführt, und zwar, um das Verdunsten von NH_3 zu vermeiden, in Gefässen mit eingeschliffenem Stopfen. Die Messungen beziehen sich auf 18°. Wegen der Leitfähigkeit des Ammoniaks ist nicht korrigiert. Um die Konzentration der freien Metallionen in diesen Lösungen kennen zu lernen wurden Ketten nach folgendem Schema zusammengesetzt:

Metall | ammoniak-Lös. d. Metalloxyds | verd. Lösung d. Metallsalzes | Metall.

Die elektromotorische Kraft dieser Ketten wurde nach dem POGGENDORF'schen Kompensationsverfahren bestimmt, wobei zwei Weston-Elemente von sehr grossen Dimensionen als Normalelemente dienten.

Die Gefrierpunkte wurden im BECKMANN'schen Apparat bestimmt. Da die Löslichkeit der untersuchten Metalloxyde mit sinkender Temperatur zunimmt, so konnten die bei höheren Temperaturen gesättigten Lösungen unverdünnt untersucht werden, ohne dass Oxyd bezw. Hydrat ausfiel.

Durch Messung der Geschwindigkeit mit welcher $^1/_{40}$ normale Lösung von Äthylacetat verseift wird, wurde die Konzentration von freien OH-Ionen bestimmt.

1. Silberoxyd in Ammoniak.

An den Wänden der Röhren setzte sich nach mehreren Tagen ein schwarzglänzender Metallspiegel von sog. BER-

[1] Vergl. W. HERZ, Zeitschr. anorg. Chem. 25, 155, und HANTZSCH, Zeitschr. anorg. Chem. 30, 289.

Digitized by Google

THOLLET's Knallsilber ab. Dieser Überzug gab 2 mal zu Explosion der Röhre Anlass.[1]

Die Analyse der Lösungen geschah gewichtsanalytisch durch Ausfällung von Chlorsilber in der gebräuchlichen Weise.

Folgende Tabellen geben die Resultate:

Tab. 1 a. *Silberoxyd in Ammoniak.*[2]

Temperatur.	Konzentration d. Ammoniaks. Normal.	Konzentration d. Silbers. Normal.	Sp. Leitfähigkeit $\varkappa$ der Lösung bei 18°.	Äqu. Leitfähigkeit Λ der Lösung bei 18°.	Gefrierpunkterniedrigung.
16	2	0,655			
	1	0,328	0,057	180	1,80°
	0,5	0,166	0,030	182	
	0,25	0,087			
3	0,5	0,170			

Konstante und zuverlässige Spannungswerte für Konzentrationsketten aus ammoniakalischen Silberoxydlösungen zu erhalten erwies sich als recht schwierig. Die auftretenden Störungen sollen noch eingehender untersucht werden. Bei Anwendung von Chlorsilber traten dieselben nicht auf. Die damit erhaltenen Werte stimmen mit denen einstweilen veröffentlichen von BODLÄNDER veröffentliche vollkommen überein.

Tab. 1 b. *Konzentrationsketten. Zwei ammoniakalische Silberchloridlösungen gegen einander.*

Temperatur.	Lösung I.		Lösung II.		*E.* Volt.
	Konz. d. Ammoniaks.	Konz. d. Silbers.	Konz. d. Ammoniaks.	Konz. d. Silbers.	
16	0,5	0,025	0,5	0,0025	0,060
	1	0,050	1	0,0050	0,059

Da sich nach der Löslichkeit des Silberoxyds (nach NOYES und KOHR $2,16 \cdot 10^{-4}$ Mol. AgOH[1] pro Liter) das Ionenprodukt

[1] Das Knallsilber, dessen Konstitution nicht sicher bekannt ist, bildete sich sehr schnell an der Oberfläche frei stehender ammoniakalischer Silberoxydlösungen. Es löst sich bei Zusatz von Ammoniak fast momentan wieder auf.

[2] *Anmerk. bei der Korrektur:* Nachdem diese Arbeit eingereicht war, erschien (Chem. Centralblatt 1903, I, 620) das Referat einer Arbeit von WITHNEY u. MELCHER über ammoniakalische Silberoxydlösnungen. Das Original ist mir leider nicht zugänglich gewesen.

Digitized by Google

bei Annahme von 70 % Dissociation zu $2{,}25 \cdot 10^{-8}$ berechnet, so ergiebt sich für die 1 norm Ammoniaklösung die Konzentration der Silberionen zu

$$\frac{2{,}25 \cdot 10^{-8}}{C_{OH}}$$

und für die Dissociationskonstante des ammoniakalischen Komplexions

$$k = \frac{C_{Ag} \cdot C^2_{NH_3}}{C_{Komplexion}}$$

der Wert $k = 7 \cdot 10^{-8}$. Das Resultat steht in sehr guter Übereinsstimmung mit demjenigen von BODLÄNDER (l. c.)

Aus den oben stehenden Versuchsdaten ergeben sich im übrigen folgende Resultate:

Silberoxyd tritt mit Ammoniak zu einer starken Basis zusammen. Nach dem Vergleich der mol. Leitfähigkeit derselben mit den mol. Leitfähigkeiten von entsprechend konzentrierten Natronlaugen ist die Dissociation dieser Metallammoniakbase grösser als diejenige des Natriumhydroxyds. Aus der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung [1] und der Berechnung der gefundenen elektromotorischen Kräfte nach der NERNST'schen Formel:

$$E = \frac{0{,}058}{n} \log \frac{C_1}{C_2}$$

scheint hervor zugehen, dass dem Kation dieser Base die Zusammensetzung $Ag(NH_3)_2$ zukommt.

Das gleiche Kation hat G. BODLÄNDER [2] für das ammoniakalische Silberchlorid in verdünnter wässriger Lösung nachgewiesen.

Tab. 1 d. *Silberoxyd in Pyridin- und Methylaminlösungen.*

Temperatur.	Konzentr. d. Base.	Konz. d. Ag. Normal.	Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$.	Äqu. Leitfähigkeit $\Lambda_{18°}$.
16°	0,97 *n* Pyridin	0.020	0,00265	132
	1,18 *n* Methylamin	0,217		
	1 *n* »	0,184 [3]		
	0,5 *n* »	0,108		

[1] Das Resultat steht in guter Übereinstimmung mit demjenigen von KONOWALOW.

[2] Festschrift für R. DEDEKIND, Braunschweig 1901, p. 153.

[3] Berechnet unter Annahme, dass sich Silberoxyd in Methylaminlösungen wie in Ammoniaklösung proportionell der Konzentration der Basis löst.

Digitized by Google

In reinem, wasserfreiem Pyridin löst sich Ag_2O nur spurenweise.

2. Zinkhydroxyd in Ammoniak.

Das Hydroxyd wurde, mit Alkali, und zwar aus dem Nitrat gefällt, um Verunreinigung durch basische Salze zu vermeiden. Das Präparat erwies sich vollkommen frei von Salpetersäure und wurde unmittelbar nach der Fällung zwischen Filtrierpapier abgepresst, bis es 28 % $Zn(OH)_2$ enthielt.[1] Die Löslichkeiten verschiedener Präparate wichen nicht unerheblich von einander ab. Die angegebenen Löslichkeitsdaten sind Mittelwerth. Dies dürfte hauptsächlich davon herrühren, dass verschiedene Präparate in verschiedenem Grade kolloidal gelöst werden.

Tab. 2 a.

Temperatur.	Konzentr. d. Ammoniaks.	Konzentr. d. Zinks in Äquiv.	Sp. Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$.
15—17	1	0,070	0,0022
	0,97	0,068	0,0021
	0,5	0,026	
	0,485	0,027	0,0013

Die analytische Bestimmung des Zinks geschah als Oxyd. Die Lösung wurde nach Ansäuern mit Salpetersäure verdampft, der Rückstand erhitzt und geglüht.

Tab. 2 b. *Konzentrationsketten. Ammoniakal. $ZnSO_4$-Lösungen gegen $^1/_{20}$ n $ZnSO_4$.*

Temperatur.	Lösung I.		Lösung II.	*E.* Volt.	Konz. d. Ionen $\overset{++}{Zn}$ in der ammoniak. Lösung.
	Konz. d. NH_3.	Konz. d. Zinks.	Konz. d. Zinksulfats.		
15—17	1	0,025	0,05	0,285	$3 \cdot 10^{-12}$
	0,5	0,025	0,05	0,240	$1 \cdot 10^{-10}$

[1] Die Löslichkeitsbestimmungen von H. Herz (Zeitschr. anorg. Chem. 30, 280) kommen wegen der wahrscheinlichen Anwesenheit von Zinksulfat – es ist aus dem Sulfat gefällt und nicht auf H_2SO_4 geprüft worden – (vergl. Zeitschr. anorg. Chem. 31, 357) nicht in Betracht.
In 1 Liter 1 norm. NH_3 lösen sich 0,016 g Äqu. $ZnCO_3$. Die unvermeidliche Anwesenheit von etwas Kohlensäure im Hydroxyd beeinflusst also die obigen Resultate nur wenig.

Digitized by Google

3. Cadmiumhydroxyd in Ammoniak.

Das Hydroxyd wurde aus dem Nitrat gefällt. Das säurefreie Präparat wurde bis zu einem Wassergehalt von 76 % zwischen Filtrierpapier gepresst. Trotz möglichst gleichartiger Darstellung verschiedener Präparate ergaben dieselben keine konstanten Löslichkeitswerte, die angegebenen Konstanten sind Mittelwerte.

Tab. 8 a.

Temperatur.	Konzentr. d. Ammoniaks.	Konzentr. d. Cadmiums in Äqu.	Leitfähigkeit $\varkappa_{18}$.
16°—17°	0,87	0,016	0,0016
	0,47	0,006	0,0010
	0,24		0,0058

Das Cadmium wurde als Cadmiumsulfat gewogen. Nach Ansäuern mit Schwefelsäure wurde das Sulfid gefällt, in HCl gelöst und in Sulfat verwandelt.

Tab. 8 b. *Konzentrationsketten. Ammoniakal. $CdSO_4$-Lösungen gegen $^1/_{20}$ n $CdSO_4$.*

Temperatur.	Lösung I.		Lösung II.	E. Volt.	Konz. d. Ionen $\overset{++}{Cd}$ in der ammoniak. Lösung.
	Konz. d. NH_3	Konz. d. Cadmiums. Mol.	Konz. d. Cadmiumsulfats.		
15—17	1	0,025	0,05	0,195	$4 \cdot 10^{-9}$
	0,5	0,025	0,05	0,175	$2 \cdot 10^{-8}$

4. Aluminiumhydroxyd in Methylamin.

Die aus Aluminiumnitrat erhaltene frische, reine Hydratfällung wurde bis zu einem Wassergehalt von 81 % abgepresst.

Tab. 4.

Temperatur.	Konz. d. Methylamins.	Konz. d. Aluminiums in Äquivalenten.
15°—17°	4,7	0,072
	1,06	0,045
	0,53	0,029

Digitized by Google

Das Aluminium wurde als Al_2O_3 bestimmt. Die Lösungen wurden verdunstet, geglüht, mit HNO_3 angesäuert und wieder geglüht.

5. **Magnesiumhydroxyd.**

Die aus Magnesiumchlorid erhaltene Fällung wurde bis zu völliger Entfernung des Chlors ausgewaschen. Das angewandte Präparat enthielt 80 % Wasser.

Tab. 5.

Temperatur.	Konz. der Base.	Konzentr. d. Magnesiums in Äquivalenten.
15°—17°	0,8 *n* NH_3	0,00001
	1 *n* CH_3NH_2	0,04

Die weiterere Untersuchung dieser und anderer Metallammoniakbasen ist begonnen worden. Im Anschluss an die Mitteilung der diesbezügl. Resultate soll das ganze Versuchsmaterial kritisch besprochen werden.

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut, Februar 1903.

Tryckt den 22 maj 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Über die Auflösung von Metallen II.

von

T. ERICSON-AURÉN und WILH. PALMÆR.

Mitgeteilt am 8. April 1903 von *P. T. Cleve* und *P. Klason*.

Vor einiger Zeit haben wir eine Mittheilung über die Auflösung von Metallen veröffentlicht [1], wo wir zu erweisen suchten, dass die Auflösung der Metalle durch die Tätigkeit galvanischer Lokalelemente bewirkt wird und dass mit Hülfe dieser Auffassung die bei der Auflösung von Metallen auftretenden Erscheinungen der Hauptsache nach erklärt werden können. Wir möchten heute einige weitere Stützen dieser Auffassung vorlegen und einige ältere Untersuchungen über das in Rede stehende Phänomen besprechen.

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in verdünnter Schwefelsäure.

Wir haben einige von dem Einen von uns[1] ausgeführten Versuche über die Auflösung von Zink in 0,1 bis 0,5 — normaler Schwefelsäure berechnet. Die Rechnungen wurden in genau derselben Weise wie früher ausgeführt [2]. Es ist somit zu beachten dass die Auflösungsgeschwindigkeit angegeben wird durch die Anzahl der cm^3 Wasserstoff von + 18° und 750 Mm. Druck, die pro Minute entwickelt werden. Des weiteren sind zum Vergleich die Werte der Auflösungsgeschwindigkeit in den verschiedenen konzentrierten Säuren gewählt, die dem Moment entsprechen, da 45 % des verwendeten Zinkdrahtes

[1] Öfversigt af K. Vet. Akad. Förhandl. 1901, s. 525.
[2] A. a. O. Seite 535.

Digitized by Google

gelöst ist, und wobei also die Oberfläche des Zinkdrahtes eine bestimmte Form hat. Dabei sind 0,011 Grammäquivalente Säure verbraucht worden. Die Ionenkonzentrationen — in Grammäquivalenten pro Liter ausgedrückt — sind wie früher nach der von ARRHENIUS angegebenen und von KAY[1] benutzten Methode berechnet worden.

Das Resultat der letztgenannten Rechnung ist in Tab. 1 wiedergegeben, wo α den Dissociationsgrad des betreffenden Elektrolytes und $C_{\dot{H}}$, $C_{\ddot{Zn}}$ die Konzentrationen der Wasserstoff- und Zinkionen bezeichnen.

Tab. 1.

Konzentration der Schwefelsäure.	Erste Approximation.				Zweite Approximation.			
	$\alpha_{H_2SO_4}$	$C_{\dot{H}}$	α_{ZnSO_4}	$C_{\ddot{Zn}}$	$\alpha_{H_2SO_4}$	$C_{\dot{H}}$	α_{ZnSO_4}	$C_{\ddot{Zn}}$
0,1	0,5804	0,05165	0,3942	0,00434	0,582	0,0518	0,362	0,0040
0,15	0,5621	0,07813	0,3650	0,00402	0,566	0,0787	0,323	0,0036
0,2	0,5520	0,10430	0,3421	0,00376	0,551	0,1042	0,295	0,0032
0,25	0,5462	0,13060	0,3260	0,00359	0,546	0,1305	0,277	0,0030
0,3	0,5416	0,15650	0,3140	0,00345	0,541	0,1564	0,256	0,0028
0,4	0,5350	0,20810	0,2985	0,00328	0,535	0,2081	0,235	0,0026
0,5	0,5288	0,25860	0,2756	0,00303	0,529	0,2587	0,212	0,0023

Das Leitvermögen der Lösungen, $\varkappa$, ist mit Hilfe der in Tab. 1 enthaltenen Werthe der Ionenkonzentrationen berechnet worden; das Resultat giebt Tab. 2.

Tab. 2.

Konzentration der Schwefelsäure.	$\varkappa$
0,1	0,0205
0,15	0,0309
0,2	0,0408
0,25	0,0510
0,3	0,0610
0,4	0,0810
0,5	0,1006

[1] Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 22, 502 (1898—99).

Digitized by Google

Unsere Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit, ϱ, des Zinkes war[1]

$$\varrho = 0{,}217 \cdot \frac{\varkappa}{C}(A + 2 \log C_{\dot{H}} - \log C_{\ddot{Zn}}) \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

wo C die Wiederstandskapazität der Anordnung ist. C ist durch die früheren Berechnungen über die Auflösungsgeschwindigkeit in Salzsäure bekannt und = 0,255 gefunden. Die Konstante A wurde damals = 4,73 gefunden, während mit Hülfe des von CASPARI angegebenen Wertes der Überspannung an Blei folgender Wert berechnet wurde:

$$A = \frac{0{,}13}{0{,}0288} = 4{,}51$$

0,13 ist die Differenz zwischen die elektromotorische Kraft des Elementes

$$Zn | \text{normale } \ddot{Zn}\text{-Lösung} | \text{normale } \dot{H}\text{-Lösung} | H_2 + \text{platiniertes Pt}$$

und die Überspannung des Bleies. Nun dürfte es angemessen erscheinen, denselben Wert von A wie früher zu benutzen. Dies geht aber nicht gut, was offenbar darauf beruht, dass in Schwefelsäure saures Zinksulfat entsteht und hierdurch die elektromotorische Kraft geändert wird. Es dürfte durch die Bildung des sauren Zinksulfates die Konzentration der Zinkionen vermindert werden, wodurch die elektromotorische Kraft des Lokalelementes erhöht wird. Es giebt sich dies dadurch kund, dass bei der Berechnung der Konstanten der Formel (1) aus den Versuchen mit Schwefelsäure ein beinahe 50% höherer Wert der Konstante A herauskommt als der oben angeführte, aus den Versuchen mit HCl berechnete Wert derselben Konstante. Da indess die Widerstandskapazität bei den beiden Versuchsreihen dieselbe sein muss, so haben wir durch Einsetzen des früher gefundenen Wertes von C aus den Versuchen mit Schwefelsäure den Mittelwert der Konstante A berechnet. Wir fanden so:

$$A = 6{,}868$$

was darauf hinauskommt, dass in Schwefelsäure, in Folge der Bildung von saurem Zinksulfat, die elektromotorische Kraft der Lokalelemente etwas höher ist. Wenn mit Hülfe der Werte A = 6,868, C = 0,255 die Auflösungsgeschwindigkeit berechnet wird, so ergiebt sich folgendes:

---

[1] A. a. O. Seite 534.

Digitized by Google

Tab. 3.

Konzentration der Schwefelsäure.	ϱ gef.	ϱ ber.
0,1	0,131	0,117
0,15	0,196	0,187
0,2	0,264	0,257
0,25	0,321	0,331
0,3	0,390	0,405
0,4	0,528	0,558
0,5	0,677	0,713

Die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den berechneten Werten ist ganz befriedigend, obwohl nicht so gut wie bei der Salzsäure. Dies dürfte eben auf die Bildung von saurem Zinksulfat beruhen; ausserdem ist unsere Berechnungsweise — die zur Zeit wohl einzig mögliche — nicht einwandsfrei, da es offenbar nicht sicher ist, dass der Einfluss der Bildung von saurem Zinksulfat bei allen Konzentrationen derselbe ist. Wir betrachten doch diese Rechnung als eine gute Stütze für die Theorie der Lokalelemente, denn:

1. ist es gezeigt worden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit in Schwefelsäure durch eine Formel von ähnlicher Art wie bei Salzsäure wiedergegeben werden kann;

2. haben wir hierbei den bei Salzsäure gefundenen Werth der Widerstandskapazität benutzen können.

Ältere Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit von Metallen.

Wir haben die frühere Literatur über die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle genau studiert, in der Hoffnung einige Versuchsreihen finden zu können, mit Hülfe derer die Theorie der Lokalströme einer weiteren quantitativen Prüfung unterzogen werden konnte. Die ausführlichsten von den älteren Versuchen verdanken wir GULDBERG und WAAGE[1],

[1] Études sur les affinités chimiques, Christiania 1867.

Digitized by Google

SPRING und AUBEL[1] sowie KAJANDER[2]. Bei den Versuchen von GULDBERG und WAAGE, sowie von SPRING und AUBEL kamen konzentriertere Säuren zur Verwendung und da kommen verschiedene Fehlerquellen, wie z. B. lokale Erwärmung hinzu; ausserdem wird die Berechnung der Ionenkonzentrationen in konzentrierten Lösungen unsicher, warum eine Berechnung kaum möglich erscheint.

Die lokale Erwärmung dürfte bei Versuchen mit konzentrierteren Säuren die wichtigste Fehlerquelle sein, denn wie es aus den von dem Einen von uns ausgeführten Versuchen hervorgeht[3] wächst der Einfluss der Temperatur stark mit der Konzentration der Säure. Nur bei sehr schwachen Konzentrationen kann der Einfluss der Temperatur ohne merklichen Fehler vernachlässigt werden. Alle Berechnungen über die Auflösungsgeschwindigkeit bei höheren Konzentrationen der Säure müssen deshalb als zweifelhaft bezeichnet werden, falls nicht eine Korrektion wegen des Einflusses der Erwärmung angebracht werden kann.

KAJANDER hat die Auflösungsgeschwindigkeit von Magnesium in Säuren, auch sehr verdünnten, untersucht. Er benutzte eine Magnesiumscheibe von z. B. 1 Quadratdecimeter Oberfläche, die während einer kurzen Zeit, z. B. 1 Minute, in der Säure untergetaucht wurde, wonach der Gewichtsverlust der Scheibe bestimmt wurde.

Eine Berechnung der Beobachtungen von KAJANDER erscheint hauptsächlich aus dem Grunde beinahe unmöglich, weil die Konzentration der in der Lösung vorkommenden Magnesiumionen während des Versuches variiert; sie ist anfangs gleich Null und wächst bis zu einem Werte, die der aufgelösten Menge Magnesium entspricht. Die Bestimmung der während 1 Minute aufgelösten Magnesiummenge giebt also nur einen Mittelwert der Auflösungsgeschwindigkeit während dieser Zeit. Ausserdem dürften die Beobachtungsfehler bei KAJANDER's Versuchen ungewöhnlich gross sein; in der Mehrzahl der Fälle betrug die Menge des aufgelösten Magnesiums nur wenige Milligramme.

---

[1] Ann. de chim. et de phys. (6), **11**, 505 (1887); im Auszug Zeitschr. physik. Chemie **1**, 465 (1887).

[2] Journ. der russischen physik. chem. Ges. **12** (1), 61 (1880); **13** (1), 246, 331 u. 457 (1881). Referate in Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2053 u. 2677 (1881).

[3] Zeitschr. anorg. Chemie 27,233 (1901).

Digitized by Google

In einer Beziehung erscheinen jedoch die Versuche von KAJANDER so bemerkenswert, dass wir kurz darauf eingehen möchten. KAJANDER hat nämlich nach seiner Methode bei mehreren Säuren (H_2SO_4, HCl, H_3PO_4, Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure) die Auflösungsgeschwindigkeit bei den verschiedensten Konzentrationen untersucht und dabei den Zusammenhang zwischen Auflösungsgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit konstatiert. Da in dem kurzen Referat in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft keine Ziffern gegeben sind, so sei hier eine Versuchsreihe mit Essigsäure wiedergegeben, wo der erwähnte Zusammenhang am deutlichsten hervortritt[1].

Milligr. aufgelöstes Mg pro 1 Secunde u. 1 dm^2 Oberfläche.	Normalität der Essigsäure.
0,0009	0,238
0,0018	0,460
0,0022	0,921
0,0035	1,857
0,0035	2,476
0,0088	3,714
0,0101	5,000
0,0112	6,718
0,0082	8,730
0,0060	10,270
0,0032	12,460
0,0018	15,418

In der Fig. 1 sind diese Werte ebenso die Leitfähigkeit der Essigsäure eingetragen[2].

Die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der Leitfähigkeit ist unzweideutig. Bei den anderen Säuren konstatierte KAJANDER eine ähnliche Abhängigkeit; bei den stärkeren Säuren (HCl, H_2SO_4, H_3PO_4) ist jedoch der Verlauf der Auflösungskurve unregelmässiger, wahrscheinlich weil

[1] Journ. d. russischen physik. chem. Ges. 13 (1), 457 (1881).
[2] Nach Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.

Digitized by Google

hier bei passenden Konzentrationen die Auflösungsgeschwindigkeit riesig gesteigert wird und daher wohl lokale Erwärmung u. dergl. das Resultat beeinflusst. Es werden daher diese Versuchsreihen von uns nicht wiedergegeben.

Auch DE LA RIVE, zu dessen Arbeit wir später zurückkommen, hat die Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit beobachtet und sagt aus, dass das Maximum der Auflösungsgeschwindigkeit bei

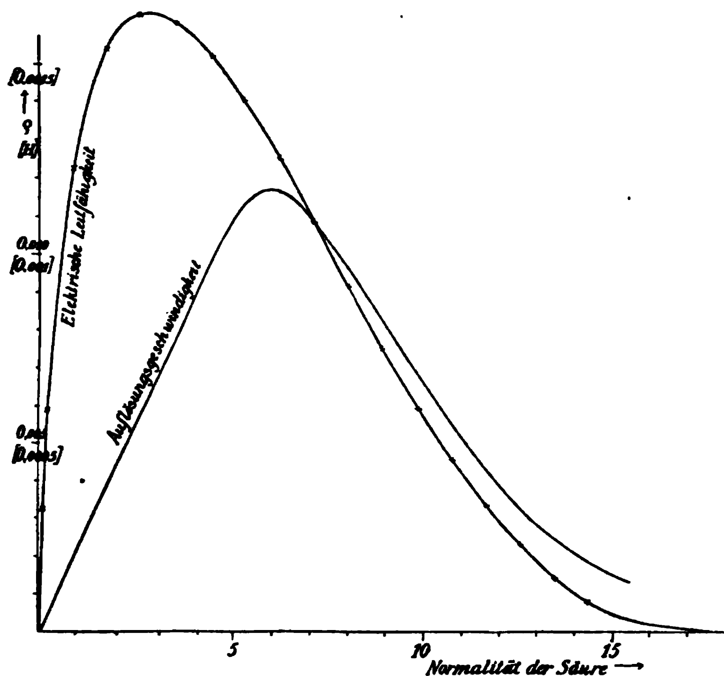


Fig. 1.

dem Maximum der Leitfähigkeit auftritt — eine Behauptung, die doch offenbar nicht unbedingt gelten kann, da auch die Grösse der elektromotorischen Kraft von Einfluss ist. In dem von dem Einen von uns früher veröffentlichten Arbeit über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinkes ist auch den Zusammenhang mit der Leitfähigkeit betont[1].

Selbstverständlich kann diese Abhängigkeit der Auflösungsgeschwindigkeit von der elektrischen Leitfähigkeit

[1] A. a. O. Seite 247.

Digitized by Google

der Säure nicht unbedingt als eine Stütze der Theorie der Lokalströme bezeichnet werden; nur soviel kann daraus gefolgert werden, dass die Konzentration der Wasserstoffionen für die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle ausschlaggebend ist.

SPRING und AUBEL[1] haben sehr sorgfältige Versuche über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in Säuren ausgeführt. Sie benutzten ein Zink, das 0,6 % Pb enthielt, und stellten davon Kugeln von 0,95 Cm. Diameter dar. Das Gewicht einer solchen Kugel beträgt also 3,15 Gr. und bei der Auflösung derselben werden 1145 cm^3 Wasserstoff von + 15° und 760 Mm. Druck frei gemacht. Die Kugeln wurden immer in eine gerade zu Auflösung ausreichenden Menge Säure getaucht. Die untersuchten Säuren waren hauptsächlich HCl, HBr, HJ; von der Chlorwasserstoffsäure wurde 5, 10 und 15 Gr. pro 100 cm^3 genommen und von den anderen Säuren äquivalente Mengen. Es wurde für jede Konzentration der drei genannten Säuren bei 15°, 35° und 55° Beobachtungen gemacht. Es wurden während der ganzen Zeit der Auflösung Beobachtungen gemacht und dabei die Anzahl Sekunden notiert, die zur Entwickelung von je 50 cm^3 Wasserstoff erforderlich waren und dann das pro Sekunde entwickelte Volumen Wasserstoff berechnet. Wenn diese Werte in einer Kurve eingetragen werden, kann man die Reaktionsgeschwindigkeit bei jeder beliebigen Stufe der Auflösung ablesen.

Die Verf. stellen für die Reaktionsgeschwindigkeit folgende einfache Formel auf:

$$\varrho = K. \ S. \ C$$

wo

ϱ = die pro Zeiteinheit entwickelte Menge Wasserstoff;

K = eine Konstante;

S = die Oberfläche der Zinkkugel bei dem betreffenden Moment;

C = die Totalkonzentration der Säure, angegeben z. B. in Grammäquivalenten pro Liter, bei dem betreffenden Moment.

Nach SPRING und AUBEL wäre also die Auflösungsgeschwindigkeit der Oberfläche der Zinkkugel und der Totalkonzentration der Säure proportional.

---

[1] Ann. de chim. et de phys. (6), 11, 505 (1887); im Auszug Zeitschr. phys. Chemie 1, 465 (1887).

Digitized by Google

Die Oberfläche S der Zinkkugel für ein bestimmtes Moment *berechnen* die Verf. in folgender Weise. Sie setzen:

$$\left(\frac{r_t}{r_o}\right)^3 = \frac{A_o - A_t}{A_o},$$

wo: r_0 und r_t = Radius der Zinkkugel im Anfang und zur Zeit t;

A_0 = die Wasserstoffmenge die bei der Auflösung des ganzen Kugels entwickelt wird;

A_t = die zur Zeit t entwickelte Wasserstoffmenge.

Nachdem r_t berechnet worden ist, wird die Oberfläche der Zinkkugel berechnet. Die obige Formel für die Auflösungsgeschwindigkeit suchen die Verfasser durch ihre Versuche zu begründen; hierbei ist aber folgendes zu bemerken.

1. Die obige, geometrische Berechnung der Oberfläche setzt offenbar voraus, dass die Auflösung des Zinks in der Weise fortschreitet, dass der Zinkkörper immer dieselbe geometrische Gestalt besitzt. Das ist aber erfahrungsgemäss nicht der Fall, denn der Angriff des Metalles geschieht sehr ungleichmässig und es entstehen sehr unregelmässige Vertiefungen im Metallstück. Die mathematische Berechnung der Oberfläche des Zinkkörpers für ein bestimmtes Moment erscheint daher sehr zweifelhaft.

2. Es ist von theoretischem Standpunkt schwer zu verstehen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der Totalkonzentration der Säure wäre. Man würde doch wenigstens annehmen müssen, dass die Auflösungsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der *Wasserstoffionen* sei; bei einem Gehalt von 5, 10 und 15 Gr. HCl pro 100 cm^3 ist es aber eine grobe Annäherung, die Konzentration der Wasserstoffionen proportional der Totalkonzentration der Säure zu setzen. Weit wichtiger ist aber, wie wir schon früher angeführt haben,[1] dass man, wenn man die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle mit Hülfe des Gesetzes der Massenwirkung in derselben Weise interpretieren will wie bei Reaktionen zwischen gelösten Stoffen, doch annehmen muss, dass die Auflösungsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der Wasserstoffionenkonzentration sei. Es müssen ja doch zwei Wasserstoffionen ihre Ladung an einem Zinkatom abgeben, damit ein Zinkion entsteht, falls man nicht wiederum annehmen will,

[1] Ericson-Aurén u. Palmaer a. a. O. Seite 526.

Digitized by Google

dass die Reaktion in zwei Stufen sich vollzieht, wozu es doch kein Grund giebt.

Die Behauptung von SPRING und AUBEL, dass die Auflösungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen proportional der Totalkonzentration der Säure sei, steht auch in grellstem Widerspruch mit den oben citierten Beobachtungen von DE LA RIVE, KAJANDER und dem Einen von uns, wonach die Auflösungsgeschwindigkeit vielmehr von der elektrischen Leitfähigkeit der Säure abhängt und bei hohen Konzentra-

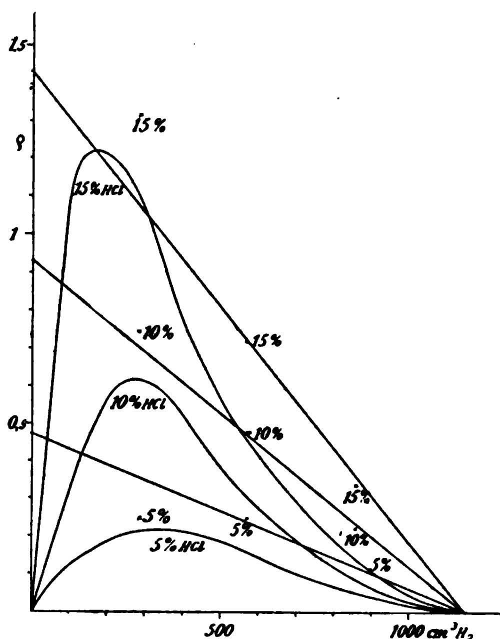


Fig. 2.

tionen, wo die elektrische Leitfähigkeit abnimmt, auch selbst vermindert wird.

Wenn also die Formel von SPRING und AUBEL in theoretischer Hinsicht sehr unwahrscheinlich erscheint, so erhebt sich doch die Frage, wie die Verf. in ihren Versuchen eine Begründung ihrer Formel gefunden haben können.

Um die Sachlage beurteilen zu können, dürfte es notwendig sein, einige Versuchsreihen graphisch zu reproduzieren — in derselben Weise wie es die Verf. selbst getan haben.

Digitized by Google

In der Fig. 2 sind die Versuche mit 5, 10 und 15 Gr. HCl pro 100 cm³ bei + 15° wiedergegeben.

Die Abscissen bezeichnen die totale Menge des seit Anfang des Versuches entwickelten Wasserstoffes in cm³; bei 1145 cm³ ist die Reaktion beendigt. Die Ordinaten bezeichnen die Reaktionsgeschwindigkeiten (cm³ Wasserstoff pro Sekunde). Die Kurven geben die wirklichen Reaktionsgeschwindigkeiten in jedem Moment der Auflösung für die drei Konzentrationen wieder; die Punkte bezeichnen dabei die direkt beobachteten Werte. Die Kreuze bezeichnen die Reaktionsgeschwindigkeiten, die nach der oben erwähnten Methode für eine Oberfläche berechnet sind, die gleich die ursprüngliche sei. Diese Werte sind berechnet worden für die Momente, wo $^1/_4$, $^1/_2$ und $^3/_4$ der ganzen Wasserstoffmenge entwickelt worden sind. Die geraden Linien sollen nach Spring und Aubel die Reaktionsgeschwindigkeit angeben, falls die Oberfläche des Zinkes konstant gewesen wäre; die Reaktionsgeschwindigkeit sollte denn proportional der Totalkonzentration der Säure sein.

Wir bemerken zuerst, dass Spring und Aubel nur die »Korrektion» für die Änderung der Oberfläche an den Werten angebracht haben, die $^1/_2$ und $^3/_4$ Umsetzung entsprechen. Sie haben es als genügend betrachtet »de vérifier ensuite si la droite qui unit les deux points ainsi obtenus passe véritablement par le point 1145 cm³, qui marque la fin de la réaction».[1] Wir haben es für notwendig erachtet, diese Rechnung für noch einen Punkt, $^1/_4$ Umsetzung, auszuführen, um eine weitere Kontrolle zu gewinnen.

Ein Blick auf die Fig. 2 lehrt nun, dass die »korrigierten» Werte für $^1/_2$ und $^3/_4$ Umsetzung mit dem Punkte A so ziemlich auf geraden Linien liegen. Mit den Werten für $^1/_4$ Umsetzung ist dies nicht mehr der Fall. Bei 55° ist die Übereinstimmung besser, bei 35° wiederum schlechter, und es gilt dies auch wenn man nur die zwei von den Verf. berechneten Punkte, $^1/_2$ und $^3/_4$ Umsetzung, berücksichtigt. Bei *HBr* geben die Verf. selbst an, dass die Forderungen ihrer Formel gar nicht erfüllt sind. Für *HJ* haben die Verf. keine Kurven angegeben. Wir haben deshalb nach der Methode der Verf. ihre Versuche mit *HJ* berechnet und geben in Fig. 3 als Beispiel die Kurven für *HJ* bei 15°.

[1] A. a. O. Seite 536.

Digitized by Google

Wie man sofort ersieht, ist die Bedingung, dass die »korrigierten» Werte der Auflösungsgeschwindigkeit und der Punkt, der den Schluss der Reaktion bezeichnet, auf gerade Linien liegen sollen, gar nicht erfüllt. Dasselbe gilt für die Versuche mit *HJ* bei 35° und 55°.

Nach alledem darf man wohl behaupten, dass die an und für sich unwahrscheinliche Formel der Verf. durch die Versuche nicht genügend begründet ist und dass der Umstand, dass die Formel für 1/2 und 3/4 Umsetzung bei HCl stimmt, auf ein Zufall beruhen scheint.

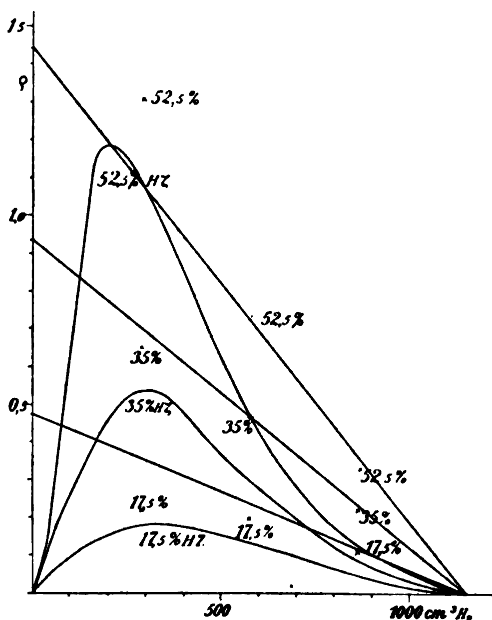


Fig. 3.

Wir möchten gern die Theorie der Lokalströme an den übrigens sehr exakten Messungen von SPRING und AUBEL geprüft haben; eine solche Prüfung lässt sich aber leider kaum ausführen. Die Berechnung wird aus früher genannten Gründen zu unsicher.

Überhaupt wäre es sehr erwünscht, die Theorie der Lokalströme an weiteren geeigneten Versuchen prüfen zu können; bei solchen Versuchen wäre es angemessen, verdünnte Säuren in relativ grosser Menge zu verwenden und dabei dem Zink ein Metall einzuverleiben, an dem die Überspannung klein ist.

Digitized by Google

Wir brauchen wohl kaum besonders zu betonen, dass nach unserer Meinung auch der Vorgang der Auflösung eines Metalls unter Verdrängung eines anderen, z. B. die Auflösung von Eisen in Kupfersulfatlösung, durch elektrische Lokalströme zu stande kommt. Unter den wenigen Versuchen, die über diesen Vorgang ausgeführt worden sind, haben wir aber keine gefunden, die eine genaue quantitative Prüfung der Theorie der Lokalströme gestatten.

Versuche zur direkten Messung der elektromotorischen Kraft der Lokalelemente.

In unserer früheren Mitteilung hatten wir unsere Absicht ausgesprochen, direkte Messungen der elektromotorischen Kraft der Lokalelemente in solchen Fällen auszuführen, wo sich dieselbe nicht leicht vorausberechnen lässt. Wir haben uns auch mit solchen Messungen beschäftigt, aber dieselben sind an einem Umstande gescheitert, der eigentlich vorausgesehen werden konnte.

Die elektromotorische Kraft des in Betracht kommenden Elementes:


Zn | Zinklösung | Säure | Pb

ist wegen der hohen Überspannung am Blei sehr klein. Auch bei schwachen Strömen wird daher die durch die Wirksamkeit des Stromes hervorgerufene Polarisation einen grossen Einfluss haben. Die Polarisation ist aber wie bekannt von der Stromdichte abhängig. Nun kennt man aber nicht die Oberfläche des bei der Auflösung des Zinkes zurückgelassenen Bleischwammes, und deshalb wird es sehr schwierig, das wirkende Lokalelement mit einiger Sicherheit nachzubilden.

Ein qualitativer Versuch veranschaulicht den grossen Einfluss der Stromdichte oder, was auf dasselbe hinauskommt, der Grösse der Oberfläche des Bleies auf die elektromotorische Kraft des Elementes Zink | Zinklösung | Säure | Blei. Wenn auf ein Stück möglichst reinen Zink, das an und für sich mit z. B. 10-prozentiger Salzsäure nur äusserst langsam Wasserstoff entwickelt, etwas elektrolytisch niedergeschlagenen Bleischwamm geklebt wird, so bemerkt man eine sehr

lebhafte Entwickelung von Gas, das von dem angeklebten Bleischwamm ausgeht. Das gleiche Effekt, obschon ein wenig schwächer, bewirkt der Bleischwamm, der beim Auflösen von Handelszink in Säuren zurückbleibt und, noch etwas schwächer, Bleischwamm von einer negativen Ackumulatorenplatte. Wenn man aber auf das reine Zinkstück ein Bleiblech befestigt oder, wegen des besseren Kontaktes, etwas Blei darauf schmilzt, so wird die Wasserstoffentwickelung nicht merklich beschleunigt, offenbar weil die Stromdichte an dem als Kathode dienenden Blei zu hoch wird.

Einfluss von Depolarisatoren.

Wenn in der Lösung ein Depolarisationsmittel vorhanden ist, wodurch der Wasserstoff oxydiert werden kann, so muss die elektromotorische Kraft des Lokalelementes und damit die Auflösungsgeschwindigkeit steigen. Dies ist direkt von WEEREN[1] nachgewiesen worden, obwohl die Erscheinung von ihm in anderer Weise gedeutet wurde. Nach der Theorie der Lokalelemente wird es also leicht erklärt, dass z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber, die sonst nicht Wasserstoff zu entwickeln vermögen, in Salpetersäure leicht gelöst werden. Die Salpetersäure ist bekanntlich ein kräftiges Depolarisationsmittel für Wasserstoff und die Auflösung geschieht unter gleichzeitiger Reduktion der Salpetersäure.

Über den Einfluss verschiedener Beimischungen auf die Auflösungsgeschwindigkeit.

DE LA RIVE hat in seiner sowohl in theoretischer wie experimenteller Hinsicht klassischen Arbeit den Einfluss verschiedener beigemischten Metalle auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks in geeigneter Weise untersucht.[2]

Er verwendete dabei:
destilliertes Zink; Handelszink, durch 1 % *Fe*, Spuren von *Sn* und *Pb* nebst ziemlich viel *Cd* verunreinigt; destilliertes

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, 1785 (1891).
[2] Ann. de chim. et de physique, **43**, 425 (1830).

Digitized by Google

Zink, dem durch Schmelzen 10% *Sn*, *Pb*, *Cu* oder *Fe* beigemischt waren.

Er bestimmte die maximale Auflösungsgeschwindigkeit für diese Zinksorten in verschiedenen konzentrierten Schwefelsäuren; seine Beobachtungen beziehen sich also auf eine Epoche, wo die Induktionszeit schon vorüber war.

Er fand dabei, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der verschiedenen Zinksorten sich in folgender Reihe ordnen lassen, wobei das destillierte Zink die geringste Auflösungsgeschwindigkeit zeigte: *destilliertes Zink*, *Zn* mit 10% *Sn*, *Zn* mit 10% *Pb*, *Zn* mit 10% *Cu*, *Zn* mit 10% *Fe*, *Handelszink*. »Zink mit Zinn und Zink mit Blei differieren sehr wenig und Zink mit Eisen hat immer dieselbe Quantität Gas geliefert, wie das Handelszink.»

Dass Zink mit Eisen dieselbe Auflösungsgeschwindigkeit giebt wie Handelszink, ist leicht verständlich, da die Hauptverunreinigung des letzteren bei DE LA RIVE's Versuchen eben Eisen war; das Cadmium dürfte kaum in Betracht kommen, da es in elektromotorischer Hinsicht dem Zink so nahe steht.

Die Überspannung des Wasserstoffes bei den hier in Betracht kommenden Metallen beträgt nach CASPARI:[1]

	Pb	Sn	Cu	Fe
Volt:	0.64	0.53	0.23	0.08

Wir finden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit grösser ist, wenn die Überspannung kleiner ist, mit der Ausnahme dass bei Pb und Sn die Ordnung eine entgegengesetzte ist. Einerseits sind aber die Werte der Oberspannung ziemlich unsicher, anderseits war nach DE LA RIVE der Unterschied zwischen den Auflösungsgeschwindigkeiten bei Zink-Blei und Zink-Zinn nur sehr klein, so dass man wohl diese Versuche von DE LA RIVE als eine gute Stütze der Theorie der Lokalströme betrachten darf.

SPRING und AUBEL[2] haben auch den Einfluss verschiedener beigemischter Metalle untersucht aber in einer wenig geeigneten Weise, indem sie das Zink elektrolytisch mit verschiedenen Metallen überzogen. Hierbei wird offenbar zuerst das so hergestellte Lokalelement wirken, aber nach einiger Zeit wird das Zink genügend angegriffen werden sein, um das durch die im Zink selbst enthaltenen Verunreinigungen ent-

[1] Zeitschr. phys. Chemie **30**, 89 (1899).
[2] Ann. de chim. et de phys. (6) **11**, 542 (1887).

Digitized by Google

stehende Lokalelement zur Wirkung kommen zu lassen. Dementsprechend fanden SPRING und AUBEL sofort einen hohen Wert der Auflösungsgeschwindigkeit, der indessen stetig abnahm, bis wiederum ein Ansteigen eintrat.

Die Induktionszeit.

DE LA RIVE, GULDBERG und WAAGE, SPRING und AUBEL sowie der Eine von uns haben u. A. beobachtet, dass bei der Auflösung eines Stückes Metall in einer Säure die Geschwindigkeit zu Anfang sehr klein ist, dann mehr oder weniger schnell zunimmt bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen. Es tritt also eine s. g. Induktion auf, und die Zeit, die vom Anfang des Versuches bis zum normalen Verlauf der Reaktion abläuft, wird als Induktionszeit bezeichnet.

Die Erklärung der Induktionszeit ist nach der Theorie der Lokalströme eine sehr einfache. Betrachten wir z. B. Zink, das durch etwa 1 % Blei verunreinigt ist. Im Anfang des Versuches befinden sich nur wenige Bleipartikelchen an der Oberfläche des Zinkes, und die Oberfläche der Kathoden der Lokalelemente ist nur sehr klein. Dadurch wird einerseits die Widerstandskapazität vergrössert, und anderseits — was von grösserer Bedeutung sein dürfte — wird die Polarisation in Folge der hohen Stromdichte an den kleinen Kathoden beträchtlich. Je nachdem die Reaktion fortschreitet, wird mehr und mehr vom Blei blossgelegt, die Widerstandskapazität sinkt, die Polarisation ebenso und die Auflösungsgeschwindigkeit nimmt zu bis zum Maximum. Das darauffolgende Sinken ist selbstverständlich bedingt durch den Verbrauch der Wasserstoffionen, die Vermehrung der Zinkionen sowie durch wieder steigende Widerstandskapazität und Polarisation nachdem die Oberfläche des als Anode dienenden reinen Zinks vermindert wird.

Dafür dass ein wesentlicher Unterschied besteht zwischen dem Vorgang beim Auflösen der Metalle und dem Reaktionsverlauf in anderen heterogenen Systemen spricht auch der Umstand, dass z. B. bei der Einwirkung von Säuren auf Calciumcarbonat keine Induktion aufzutreten scheint. BOGUSKI und KAJANDER scheinen nichts davon bemerkt zu haben.[1]

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, 1646 (1876) und **10**, 34 (1877).

Digitized by Google

SPRING und AUBEL[1] glauben allerdings bei der Auflösung von Marmor eine wenig ausgeprägte Induktion wahrgenommen zu haben, aber dies kann einfach darauf beruhen, dass bei ihrer Versuchsanordnung im Anfang etwas Kohlensäure in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Auch möchten wir hier darauf hinweisen, dass BRUNER und TOLLOCZKO bei ihrer genauen Untersuchung über die Auflösungsgeschwindigkeit fester Körper,[1] ausdrücklich angeben, dass die Erosion der verwendeten Platten (aus Gyps, Benzoesäure u. s. w.) die Auflösungsgeschwindigkeit nicht merklich beeinflusst; es wird dies dadurch erklärt, dass an der Grenze Fest-Lösung sich eine dünne Schicht gesättigter Lösung bildet. Offenbar muss bei der Auflösung der Metalle die Sache anders liegen, da dabei die Widerstandskapazität und Polarisation der Lokalelemente mitwirken. Es ist wohl kaum notwendig darauf hinzuweisen, dass die Induktionszeit bei der Auflösung von Metallen unerklärlich erscheint, wenn man nicht die Lokalelemente in Betracht zieht. Die Wasserstoffmenge, die zum Sättigen der Lösung im Anfang absorbiert wird, ist nämlich viel zu klein, um das Phänomen der Induktion bei der Auflösung von Metallen zu erklären.

Zusammenfassung.

Der wesentliche Inhalt unserer Mitteilung ist:

1. Es wird die Theorie der Lokalströme an Versuchen von dem Einen von uns über die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinkes in Schwefelsäure verschiedener Konzentration geprüft und gestützt.

2. Es werden einige ältere Arbeiten über die Auflösungsgeschwindigkeit der Metalle besprochen und dabei nachgewiesen, dass die Formel von SPRING und AUBEL, nach der die Auflösungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen proportional der Totalkonzentration der Säure sei, im allgemeinen nicht richtig ist.

3. Es wird ein qualitativer Versuch zur Demonstration des Einflusses der Stromdichte beschrieben.

---

[1] Zeitschr. phys. Chemie. **1**, 209 (1887).
[2] Zeitschr. phys. Chemie **35**, 283 (1900).

Digitized by Google

4. Es wird die Löslichkeit von Kupfer, Quecksilber, Silber in Salpetersäure erklärt und überhaupt der Einfluss von Depolarisatoren.

5. Es wird gezeigt, dass die alten Beobachtungen von DE LA RIVE über den Einfluss verschiedener beigemischten Metalle auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinkes mit der Theorie der Lokalströme in guter Übereinstimmung stehen.

6. Die Induktionszeit bei der Auflösung von Metallen wird durch die Theorie der Lokalelemente leicht erklärt.

Stockholm, Elektrochemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Tryckt den 6 juni 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

Digitized by Google

INNEHÅLL.

Utgifvet den 10 juni 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

L Soc 4321.42
box on shelf



ARKIV

FÖR

KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI

UTGIFVET AF

K. SVENSKA VETENSKAPS-AKADEMIEN

BAND 1
HÄFTE 2



STOCKHOLM
P. A. NORSTEDT & SÖNER

BERLIN
R. FRIEDLÄNDER & SOHN
11 CARLSTRASSE

LONDON
WILLIAM WESLEY & SON
28 ESSEX STREET, STRAND

PARIS
PAUL KLINCKSIECK
3 RUE CORNEILLE

1904

Digitized by Google

The academy.

Die Publikationen »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» sowie »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», von welchen bz. 59 und 28 Oktav-Bände erschienen sind, wurden mit dem Jahr 1902 eingestellt. An deren Stelle werden vier verschiedene Fachschriften und ein Jahrbuch von der Akademie herausgegeben unter folgenden Namen:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Dagegen werden die »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar» nach wie vor und zwar nach dem bis jetzt befolgten Plane erscheinen.

The publication of »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» and »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», of which 59 and 28 octavo volumes respectively have been issued, will not be continued. A yearbook and four publications, dealing with special branches of science, will be published instead. These four publications are named:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

The »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», 4to, will continue to be issued on the same plan as hitherto.

A partir de l'année 1903 le »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» ainsi que le »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», dont 59 et 28 volumes ont été publiés, cesseront de paraître. Ces deux publications seront remplacées par quatre différents recueils spéciaux et par un annuaire. Les quatre reçueils seront intitulés:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Les »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», ou Memoires in quarto, continueront à paraître comme par le passé.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Über die Bildung von aliphatischen Isonitrosoverbindungen und Osotriazolen aus β-Amino-Crotonsäureester.

Von HANS u. ASTRID EULER.

Mitgeteilt am 9. September von P. T. CLEVE und S. ARRHENIUS.

Die vorliegende Arbeit schliesst sich an Untersuchungen [1] an, welche der eine von uns über die Existenz und die Zersetzungsbedingungen von Diazoniumsalzen veröffentlicht hat. Auf Grund der dort [2] mitgeteilten Überlegungen ist versucht worden, das Verhalten der Atomgruppe $R_2 = CH . NH_2$ bei der Diazotierung aufzuklären.

Hinsichtlich der zunächst in Betracht gezogenen GABRIEL'schen Base C_2H_5N bestätigte eine Untersuchung [3] die Auffassung von MARCKWALD, wonach dieselbe die Atomgruppierung $R_2 = CH . NH_2$ überhaupt nicht enthält, sondern als Aethylenimin anzusehen ist.

Weitere Versuche [4] zeigten, dass auch beim β-Aminocrotonsäureester eine Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Gruppe $= CR . NH_2$ in *wässriger* Lösung nicht zu erzielen ist, da die Amingruppe fast augenblicklich abgespalten wird und sich so der Diazotierung entzieht.

Diese Versuche wurden ergänzt durch das Studium der Reaktion zwischen dem β-Aminocrotonsäureester und Amyl-

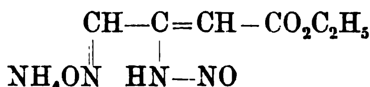
[1] Öfversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, N:r 4. Ann. d. Chem. 325, 292, 1902. Öfversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, N:r 7.
[2] Öfversigt Svenska Vet. Akad. Förh. 1902, N:r 4.
[3] Svenska Vet. Akad. Arkiv f. kemi Bd 1, 67, 1903.
[4] Berichte d. d. chem. Ges. 36, 388, 1903, u. Svenska Vet. Akad. Arkiv f. kemi Bd 1, 61, 1903.

Digitized by Google

nitrit in *äterischer* Lösung. Es wurde hierbei als Reaktionsprodukt eine neutral reagierende Nitrosoverbindung erhalten, für welche der Schmelzpunkt 170° und die Zusammensetzung $C_3H_6N_2O_2$ angegeben [1] wurde.

Durch ein näheres Studium der Verbindung selbst und einiger Derivate derselben haben wir ihre Natur klarstellen können und teilen im Folgenden die gewonnenen Resultate mit.

Für den l. c. bereits beschriebenen, aus einer ätherischen Lösung von β-Aminocrotonsäureester und Amylnitrit sich ausscheidenden Körper $C_3H_6N_2O_2$ stellen wir nach Feststellung der doppelten Molekularformel die Strukturformel



auf. Er ist demnach des Ammoniumsalz von Isonitroso-β-Nitrosaminocrotonsäureester zu bezeichnen, und zwar aus folgenden Gründen, welche im experimentellen Teil ausführlicher besprochen werden:

1) Ammoniak wird sowohl durch Basen wie durch Säuren leicht abgespalten.

2) Der Körper zeigt Liebermanns Reaktion und spaltet schon mit verdünnten Säuren in der Kälte salpetrige Säure ab, welche durch die Jodjodkaliumstärkereaktion nachgewiesen werden kann.

3) Er löst sich (mässig leicht) in Wasser mit neutraler Reaktion, nicht in Aether.

4) Die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung hat in Verbindung mit der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit für die doppelte Formel $(C_3H_6N_2O_2)_2$ entschieden.

Statt der angegebenen Atomgruppierung
C
|
HN—NO
könnte die tautomere Formel in Betracht kommen, also
C
|
N=NOH
Indessen scheint das Eintreten der LIEBERMANN'schen Reaktion

[1] Svenska Vet.-Akad. Arkiv f. kemi, Bd 1, 61, 1903.

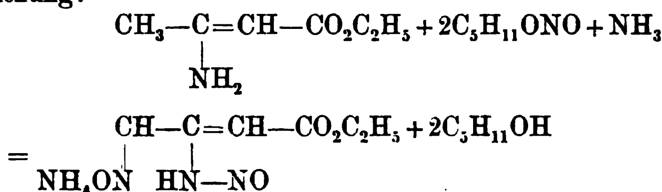
Digitized by Google

und die Abspaltung der salpetrigen Säure der ersteren Formulierung den Vorzug zu geben.

Jedoch würde die reichliche Stickstoffentwicklung bei der Oxydation mit $KMnO_4$ sowie die Explosivität der Salze für die Auffassung als Diazoverbindung sprechen.

Die Entscheidung hierüber muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

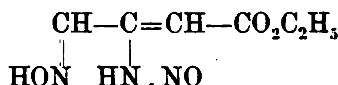
Das erhaltene Ammoniumsalz bildet sich nach folgender Gleichung:



$$\begin{array}{l} CH_3{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CO_2C_2H_5 + 2C_5H_{11}ONO + NH_3 \\ = \underset{\displaystyle NH_4ON}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle HN{-}NO}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CO_2C_2H_5 + 2C_5H_{11}OH \end{array}$$

Das zu dieser Reaktion erforderliche NH_3 wird durch Zersetzung einer entsprechenden Menge des Aminoesters gewonnen. In Übereinstimmung mit dieser Formel wurde Amylalkohol als Reaktionsprodukt in beträchtlicher Menge nachgewiesen.

Wird das obige Ammoniumsalz mit Basen behandelt, so bilden sich Salze der selbst nicht isolierten zweiwertigen Säure $C_6H_9N_3O_4$,



$$\underset{\displaystyle HON}{\underset{|}{CH}}{-}\underset{\displaystyle HN.NO}{\underset{|}{C}}{=}CH{-}CO_2C_2H_5$$

in welcher noch ein zweites Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist.

Bezüglich dieser Verbindungen ist hervorzuheben:

1) Die Salze zeigen Liebermanns Reaktion.

2) Die Salze explodieren beim Erhitzen.

3) Die Säure selbst ist unbeständig und entwickelt bei der Zersetzung nitröse Gase.

4) Durch Digestion mit Zinkacetat in der Wärme nimmt das Zinksalz zwei Atome Wasserstoff auf und geht in das Salz einer beständigen cyklischen Säure $C_6H_{11}N_3O_4$ über (vergl. pag. 114).

Die neutralen Salze [1] der oben formulierten unbeständigen Säure bilden sich nach folgender Gleichung:

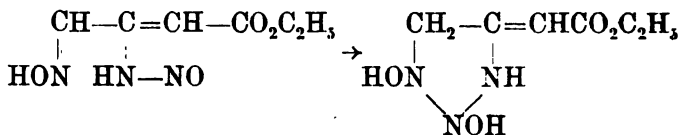


$$C_6H_{12}N_4O_4 + 2NaOH = C_6H_7N_3O_4Na_2 + NH_3 + 2H_2O$$

[1] *Saure* Salze derselben Säure können auch in anderer Weise entstehen. Vergl. exp. Teil pp. 119 u. 120.

Digitized by Google

Es wurde oben erwähnt, dass die offene Säure $C_6H_9N_3O_4$ in eine cyklische Säure $C_6H_{11}N_3O_4$ übergeführt werden kann, welche somit als Endprodukt bei der Behandlung des Ausgangsmaterials mit Zink und Essigsäure entsteht. Dieser Übergang wird durch folgende einfache Formulierung dargestellt:



Diese letztere mittelstarke Säure erscheint somit als Derivat eines hydrierten Osotriazols und kann *Dioxytriazolidinessigsäureäthylester* genannt werden.

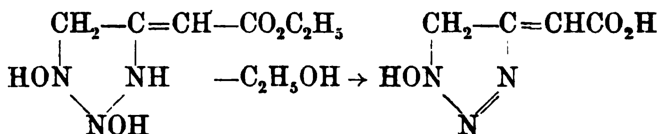
Beweisend für die Formel ist:

1) Die im Vergleich zu der ersten Säure grosse Beständigkeit. Die Salze explodieren nicht. Mineralsäuren greifen bei Atmosphärendruck auch in der Wärme nicht an.

2) Liebermanns Reaktion wird nicht erhalten.

3) Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck wird Alkohol abgespalten und eine neue Säure $C_4H_5N_3O_3$ von gleicher Stärke gebildet.

Diese Thatsachen finden in folgendem Schema ihren Ausdruck:



Der neue Körper ist demnach als *Oxytriazolinessigsäure* zu bezeichnen. Abgesehen von der Abspaltung von $CH_3.CH.OH$ bleibt der Triazolring unverändert; auch die saure Hydroxylgruppe ist beibehalten. Hiermit stimmt gut überein, dass die beiden Säuren gleiche Affinitätskonstanten besitzen (gleich stark sind). Ferner zeigen die einander entsprechenden Salze grosse Ähnlichkeit. Der letztere Körper ist indessen als zweibasische Säure (mit sehr schwacher Dissociation des zweiten Wasserstoffatoms) erkannt worden, was auch für den vorigen wohl gelten kann, aber nicht beobachtet worden ist.

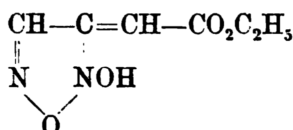
Nur durch die Annahme einer Ringbildung wird schliesslich verständlich, dass die drei Stickstoffatome so fest ver-

Digitized by Google

kettet sind, dass sie sich weder durch Basen noch durch Säuren unter Druck abspalten lassen.

Ausser den obigen Triazolen sind noch zwei andere Derivate der ursprünglichen Isonitrosoverbindung $C_6H_{12}N_4O_4$ dargestellt worden und zwar in folgender Weise:

A. Beim Behandeln des Ausgangsmaterials mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht in geringer Menge ein Körper $C_6H_8N_2O_4$, der wohl ein folgendermassen gebautes Derivat desselben ist:



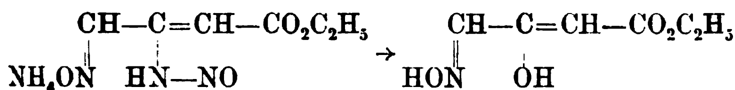
Zu Gunsten dieser Formel sprechen folgende Thatsachen:

1) Bei der Synthese bilden sich sowohl NH_3 wie nitröse Gase in beträchtlicher Menge.

2) Liebermanns Reaktion wird nicht erhalten, und aus dem gebildeten Molekül lässt sich kein weiterer Stickstoff, auch nicht durch heisse, konzentrierte Säuren, als salpetrige Säure abspalten.

3) Der Körper ist in Wasser unlöslich und ohne Reaktion auf Lakmus, löst sich aber in Kalilauge mit gelber Farbe auf.

B. Salpetrige Säure wirkt au den Körper vom Schmelzpunkt 170° so ein, dass ein bei Ausschluss der Feuchtigkeit allmählig erstarrendes Öl entsteht. Das krystallisierte Produkt hat die Zusammensetzung $C_6H_9NO_4$ und bildet sich in folgender Weise:

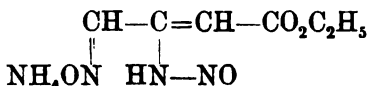


Die schwach saure Natur des Körpers findet in der Formel ihren befriedigenden Ausdruck. Liebermanns Reaktion wird nicht erhalten. Bei der Synthese entstehen — vielleicht sekundär — beträchtliche Mengen von Ammoniumnitrat.

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Ammoniumsalz des Isonitroso-β-nitrosaminocrotonsäureesters.



fällt in geringer Menge momentan aus, wenn β-Aminocrotonsäureester mit Amylnitrit entweder rein oder mit Aether etwas verdünnt vermischt wird. Beim Stehenlassen scheidet sich allmählich mehr von dem Körper aus; gleichzeitig tritt aber starke Verharzung ein. Folgende Darstellungsmethode empfiehlt sich daher am besten.

β-Aminocrotonsäureester in wasserfreier ätherischer Lösung wird in etwas mehr als 1 Mol. Amylnitrit eingetragen und die Mischung auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt. Wenn der Aether ins Sieden gerät, beginnt eine reichlichere Abscheidung des Reaktionsproduktes; die Reaktion wird leicht so lebhaft, dass für gute Kühlung gesorgt werden muss. Nach einer Stunde wird durch weiteren Aetherzusatz vollständig gefällt, abgesaugt und das Rohprodukt aus kochendem Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 25—30 % des angewandten β-Aminocrotonsäureesters. Als Nebenprodukt konnte nur Amylalkohol, und zwar in erheblicher Menge, nachgewiesen werden. Bei der Reaktion liefert die Hälfte des Aminoesters das zur Synthese notwendige NH_3, ein weiterer Teil des Esters scheint sich durch Umwandlung in die von Collie studierten Kondensationsprodukte der Einwirkung des Amylnitrits zu entziehen.

Die bei 170° unter Zersetzung schmelzende Verbindung krystallisiert in farblosen, glänzenden Schuppen; in Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, viel schwerer in Alkohol und unlöslich in Aether und Ligroin. Die wässrige Lösung reagiert neutral und ist frei von salpetriger Säure. Dagegen zeigt der Körper sehr deutlich die Liebermann'sche Reaktion, und salpetrige Säure lässt sich sogar durch verdünnte Mineralsäuren leicht abspalten. Beim Erwärmen veranlasst Kaliumhydrat wie andere Basen sowohl Substitution des Ammoniums als auch Eintritt eines weiteren Metallatoms, wobei neutrale

Salze entstehen. Fehling's Lösung wird nicht reduziert; ammoniakalische Silberoxydlösung zweifelhaft. Phenylhydrazin wirkt nicht ein. Über die Oxydationsversuche mit Permanganat, siehe Seite 118.

Analysen:

1) 0,1890 g Substanz gaben 0,2439 g CO_2 und 0,1009 g H_2O.

2) 0,1655 g Substanz gaben 38,9 cc N_2 von 17° und 734 mm. Hg.

3) 0,1733 g Substanz gaben 40,6 cc N_2 von 17,5° und 741 mm. Hg.

Berechnet für $C_6H_{12}N_4O_4$:			Gefunden: I	II	III
C_6	72,00	35,25	35,20	—	—
H_{12}	12,12	5,93	5,93	—	—
N_4	56,16	27,49	—	27,42	26,96
O_4	64,00	31,33	—	—	—
	204,28	100,00			

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung:

0,5879 g Substanz in 20,1 cc wässriger Lösung bewirkten eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,51°.

Eine Lösung, welche 0,511 g Substanz in 50 cc Lösung enthielt, ergab gegen Wasser eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,185°.

Die gleiche Lösung zeigte ein Leitvermögen $\varkappa_{18} = 0{,}0037$. Da sich somit die Substanz als ein starker Elektrolyt erweist, ist unter der Annahme binärer Dissociation die aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete Molekularformel mit $1 + \alpha$, also etwa 1,9 zu multiplizieren.

Es würde sich durch diese Berechnung das Molekulargewicht 195 ergeben.

Oxydation des Ammoniumsalzes mit Kaliumpermanganat.

Das Ammoniumsalz reduciert Permanganatlösung schon in der Kälte unter Gasentwicklung und Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Die Lösung von 1 Mol. Permanganat wird von 1 Mol. des Salzes entfärbt.

Das entwickelte Gas erwies sich bei der qualitativen Prüfung frei von CO_2, NO und O_2. Eine Probe desselben

Digitized by Google

wurde, in der Explosionsbürette mit Wasserstoff gemischt, dem elektrischen Induktionsfunken ausgesetzt. Da hierbei keine Volumänderung eintrat, bestand also das Gas aus reinem Stickstoff. Für Betrag und Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung gibt folgender Versuch ein Beispiel.

5 g Salz
8 g K MnO_4 (gleiche Moleküle) wurden in 300 cc gelöst.

Gasentwicklung trat (bei Zimmertemperatur) sofort ein.

Menge des entwickelten Gases in Kubikcentimeter.

Minuten	5	11	21	∞
cc	82	180	248	367

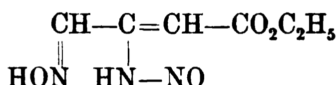
Die Totalmenge entspricht etwa einem Drittel des im Ammoniumsalz enthaltenen Stickstoffs.

Übrige Produkte der Oxydation waren Kaliumnitrat und das bei 233° explodierende saure Kaliumsalz der jetzt zu beschreibenden Verbindung.

Analysen des letzteren Salzes:

Eine Stickstoffbestimmung an über Schwefelsäure getrockneter Substanz ergab 17,2 % Stickstoff (berechnet 17,3 % N_2 für $C_6H_8N_3O_4K + H_2O$). Eine Kaliumbestimmung an demselben bei 90° getrockneten, wasserfreien Salz ergab 16,8 % K (berechnet 17,4 % K für $C_6H_8N_3O_4K$).

Isonitrosonitrosaminocrotonsäureester,



konnten wir nicht isolieren, da die Lösungen des Körpers sich schon in gelinder Wärme schnell zersetzen. Durch Austausch von einem oder zwei Wasserstoffatomen gegen Metalle entstehen aber entsprechende Salze, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind und erst bei stärkerem Erhitzen explodieren.

Dargestellt und analysiert worden sind die neutralen Kalium- und Baryumsalze sowie die saure Kalium- und Zinksalze. Sicher sind wenigstens die Kaliumsalze rein farblos, wahrscheinlich auch die anderen, welche aber stets mit schwach bräunlicher Färbung erhalten wurden. Sämtliche Salze zeigen Liebermanns Reaktion.

Digitized by Google

Sucht man die Säure selbst aus ihren Salzen zu isolieren, so resultiert ein bräunliches, zersetzliches Öl. Beim Erwärmen einer mit Schwefelsäure versetzten Probe des Kaliumsalzes färbt sich die Lösung dunkel rotbraun, dann entweichen nitröse Gase, bis Entfärbung wieder eintritt. Als weitere Spaltungsprodukte sind CO_2 und Essigsäure nachgewiesen worden.

Saures Kaliumsalz, $C_6H_8N_3O_4K + H_2O$

(über H_2SO_4 getrocknet) entsteht, wie bereits erwähnt, bei der Behandlung des Ammoniumsalzes mit $KMnO_4$ (siehe oben). Feine, glänzende, farblose Nadeln, die bei 233° explodieren. Dieselben sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich.

Neutrales Kaliumsalz, $C_6H_7N_3O_4K_2$

wird in quantitativer Ausbeute erhalten, wenn eine wässrige Lösung von einem Molekül Ammoniumsalz und 2 Mol. KOH auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die konzentrierte Lösung des äusserst leicht löslichen Salzes wird mit Alkohol gefällt. Filzige farblose Nadeln, bei 232° explodierend.

Analysen:

1) 0,2706 g Substanz (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 0,1806 g K_2SO_4.

2) 0,2482 g Substanz (über H_2SO_4 getrocknet) gaben 34,6 cc N_2 von 14° und 760 mm. Hg.

	Berechnet für $C_6H_7N_3O_4K_2$:	Gefunden: I	II
% N	16,0	—	16,6
% K	29,7	29,9	—

Neutrales Baryumsalz, $C_6H_7N_3O_4Ba$.

Bildet sich in ganz analoger Weise wie das Kaliumsalz und stellt ein schweres, krystallinisches, bräunliches Pulver dar. Da es in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, wurde es nach Auskochen mit Wasser direkt analysiert.

0,2443 g Substanz gaben 0,1743 g $BaSO_4$.

	Berechnet für $C_6H_7N_3O_4Ba$:	Gefunden:
% Ba	42,6	42,0

Digitized by Google

Saures Zinksalz, $(C_6H_8N_3O_4)_2Zn$.

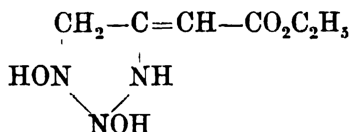
Mit Zinkstaub und Essigsäure am oben erwähnten Ammoniumsalz F. P. 170° angestellte Reduktionsversuche führten schliesslich zum Zinksalz der unten zu beschreibenden cyklischen Säure $C_6H_{11}N_3O_4$. Diese Reduktion scheint indessen nicht direkt zu verlaufen sondern lässt als Zwischenprodukt das obige Zinksalz entstehen, das isoliert werden konnte und das charakteristische Verhalten der übrigen eben beschriebenen Salze zeigte. Es explodiert beim Erhitzen, und Säuren bewirken eine Abspaltung von nitrösen Gasen. Das Salz löst sich nur schwer in kochendem Wasser und gar nicht in Alkohol.

Analyse des umkrystallisierten Salzes:

0,0433 g Substanz (bei 70° getrocknet) gaben 0,0080 g ZnO.

	Berechnet für $(C_6H_8N_3O_4)_2Zn$:	Gefunden:
% Zn	14,9	14,8

Dioxytriazolidinessigsäureäthylester.



Das Zinksalz dieses sauren Triazolderivates entsteht, wie oben erwähnt, wenn man das Ammoniumsalz F. P. 170° mit Zink und Essigsäure zu reducieren versucht.

5 g des Ammoniumsalzes werden mit 17 g Zinkstaub in Wasser breiartig aufgerührt, dann 4 cc Eisessig + 4 cc Wasser unter Kühlung und Umrühren zugesetzt. Nach Beendigung der lebhaftesten Reaktion wird eine Stunde schwach erwärmt, filtriert und zum Trocknen eingedampft. Es hinterbleibt eine amorphe Salzmasse, die viel Zinkacetat neben dem Zinksalz der offenen Säure $C_6H_9N_3O_4$ (s. o.) enthält, aber aus welcher nur noch Spuren der Triazolverbindung nach dem Ansäuern ausgeäthert werden können. Man erwärmt daher längere Zeit auf dem Wasserbade, solange die zähe Masse Gasblasen zeigt und nach Eisessig riecht. Wenn sie schliesslich fest geworden ist, wird verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Es scheidet sich nun beim Reiben der krystallinische Ester aus.

Digitized by Google

Ausbeute 30—40 % des angewandten Salzes.

Eine mittelstarke Säure, die sich z. B. mit Barytlösung und Methylorange als einbasisch hinreichend scharf titrieren lässt. Quantitativ wurde die Stärke der Säure durch Messung des elektrischen Leitvermögens ihrer Lösungen festgestellt.

Die Resultate dieser Messungen, gültig für 18°, sind in folgender Tabelle[1] enthalten.

1000 η.	$\varkappa$.	Λ.	100 K.	100 K Mittel.
0,0839	0,00670	80	0,607	
0,04195	0,00454	108,2	0,623	0,617
0,02097	0,00295	140,9	0,615	
0,00839	0,00162	193	0,622	

Bei der Berechnung von K ist für Λ_0 der Wert 340 angewandt worden.

Der Ester ist somit eine ebenso starke Säure wie die o-Nitrobenzoesäure, für welche 100 $K = 0,6$ ist.

Derselbe krystallisiert in farblosen Prismen, die bei 70°—71° schmelzen. Von kaltem Wasser wird er ziemlich schwer, von warmem leichter, von Alkohol und Aether sehr leicht gelöst. Permanganatlösung wird in der Kälte energisch reduciert. Gegen Alkalien und Säuren ist der Körper recht beständig; erstere vermögen nämlich keinen Stickstoff abzuspalten, und konz. HCl ist bei Wasserbadtemperatur ohne Einwirkung.

Analysen:

1) 0,1396 g Substanz gaben 0,1962 g CO_2 und 0,0763 g H_2O.

2) 0,1497 g Substanz gaben 28,4 cc N_2 von 15,5° und 757 mm. Hg.

	Berechnet für $C_6H_{11}N_3O_4$:		Gefunden: I	Gefunden: II
C_6	72,00	38,05	38,33	—
H_{11}	11,11	5,87	6,07	—
N_3	42,12	22,26	—	22,40
O_4	64,00	33,82	—	—
	189,23	100,00		

[1] In derselben bedeutet wie üblich η g Mol. pro Kubikcentimeter, $\varkappa$ das spezifische, Λ das molekulare Leitvermögen und K die Dissociationskonstante.

Digitized by Google

Die Salze verpuffen nicht beim Erhitzen.

Das Kaliumsalz ist farblos und in Wasser äusserst leicht löslich.

Das Barymsalz, $(C_6H_{10}N_3O_4)_2Ba + 8H_2O$, bildet seidenglänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Dasselbe wurde durch Titration einer Lösung des Esters mit Baryt bis zum Verschwinden der sauren Reaktion gewonnen. Für 1 g Säure wurden verbraucht 39,92 cc einer 0,13 äqu. norm. Barytlösung, während sich 38,12 cc für 1 äqu. Basis pro Säuremolekül berechnen. Das Molekulargewicht wurde also zu 192 gefunden. Die einfache Formel ergibt 189, und die Säure ist demnach einbasisch.

Analyse:

0,2804 g Substanz auf Thon getrocknet verlieren im Exsikkator 0,0534 g Wasser und bei 100° noch 0,0083 g. Nach dem Glühen wurde 0,0846 g $BaCO_3$ erhalten.

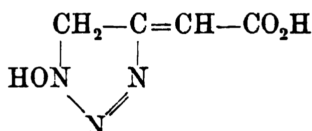
	Berechnet für $(C_6H_{10}N_3O_4)_2Ba + 8H_2O$:		Gefunden:	
$(C_6H_{10}N_3O_4)_2$	376,44	57,21	—	
Ba	137,40	20,88	21,00	
$7H_2O$	126,14	19,17	19,04	Gewichtsverlust über H_2SO_4
H_2O	18,02	2,74	2,96	» bei 100°.
	658,00	100,00		

Das Silbersalz, $C_6H_{10}N_2O_4Ag$, wurde durch Digestion der Säure mit der berechneten Menge Ag_2O als farblose Gallerte erhalten. Das Salz ist in Wasser äusserst schwer löslich, es kann aus Alkohol, worin es ebenfalls schwerlöslich ist, umkrystallisiert werden. Es wird auch durch direktes Fällen der Säure mit $AgNO_3$ gebildet. Die Analyse einer geringen Quantität der im Exsikkator getrockneten Substanz ergab 35 % Ag statt 36,5 % ber.

Das Kupfersalz ist gelbgrün, in Wasser und Alkohol leicht löslich und krystallisiert nicht.

Mit Ferrichlorid wird eine violette Lösung erhalten.

Oxytriazolinessigsäure,



entsteht neben Alkôhol bei der Spaltung von dem entsprechenden Ester unter Druck.

Zu diesem Zweck wird der Ester mit der 10-fachen Menge konzentrierter HCl, sp. Gew. 1,19, im Rohr während 2—3 Stunden auf 110°—120° erhitzt. Nach dem Erkalten herrscht etwas Druck im Rohr. Die Lösung hinterlässt eine auf dem Wasserbade blättrig erstarrende Krystallmasse. Man extrahiert mit Aether und erhält aus der ätherischen Lösung kleine, meist kugelförmig gruppierte, farblose Prismen vom Schmelzpunkt 184°—185°.

Der Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:



$$C_6H_{11}N_3O_4 = C_4H_5N_3O_3 + C_2H_5OH.$$

Wenn die Spaltung in diesem Sinne gelingen soll, müssen obige Versuchsbedingungen genau eingehalten werden. Nach blossem Erhitzen auf dem Wasserbade mit rauchender HCl wird nämlich, wie schon erwähnt, das Triazolidin unverändert zurückgewonnen; steigert man andererseits die Temperatur bis auf 150°—160°, so tritt eine weitergehende Spaltung unter reichlicher Salmiakbildung ein, und man riskiert, das ganze Material zu verlieren.

Die Triazolinessigsäure ist wie der Triazolidinester eine mittelstarke Säure; die Stärke dieser beiden Substanzen ist nahezu gleich, wie sich aus folgenden Messungen des elektrischen Leitvermögens der ersteren Säure ergiebt, welche bei 21,5° ausgeführt sind.

1000 η.	$\varkappa$.	Λ.	100 K.	K Mittel.
0,0336	0,00411	122	0,617	
0,0168	0,00260	155	0,614	0,610
0,00336	0,000850	252	0,600	

Bei der Berechnung von K ist für Λ_0 der Wert 353 angewandt worden. Die Substanz zeigt die Liebermann'sche Reaktion nicht. Wegen der sehr beschränkten Materialmenge wurde nur das Baryumsalz dargestellt, aber qualitative Proben zeigten, dass das Kupfer-, Silber- und Ferrisalz den entsprechenden Salzen des Triazolidins sehr ähnlich sind. Silbernitrat fällt auch hier ein gallertartiges Silbersalz direkt aus.

Digitized by Google

Analysen:

1) 0,1122 g Substanz, über H_2SO_4 getrocknet, gaben 0,1405 g CO_2 und 0,0382 g H_2O.

2) 0,1060 g Substanz, über H_2SO_4 getrocknet, gaben 26,87 cc N_2 von 19° und 760 mm. Hg.

	Berechnet für $C_4H_5N_3O_3$:		Gefunden: I	II
C_4	48,00	33,53	34,15	—
H_5	5,05	3,53	3,78	—
N_3	42,12	29,42	—	29,62
O_3	48,00	33,52	—	—
	143,17	100,00		

Die Substanzmenge reichte nicht zu Kontrollanalysen aus.

Die Säure enthält ein stark saures Wasserstoffatom, auf das mit Methylorange als Indikator titriert werden kann. Ausserdem kann sie auch als zweiwertig auftreten; das zweite saure Wasserstoffatom reagiert nicht auf Methylorange, aber noch auf Lakmus.

Titrationsversuch:

0,0385 g Substanz zeigten nach Verbrauch von 0,6 cc einer $^1/_2$ äquivalentnormalen Barytlösung keine saure Reaktion mehr, bei Anwesenheit von Methylorange. Nach Zusatz von weiteren 0,5 cc derselben Barytlösung wurde auch Lakmus nicht mehr gerötet. Die Säure, für die sich nach der einfachen Formel das Molekulargewicht 143 berechnet, ist also zweibasisch.

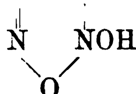
Das neutrale Baryumsalz $C_4H_3N_3O_3Ba + H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet) krystallisiert beim Einengen der mit Baryt gesättigten Lösung in kleinen nicht schwerlöslichen farblosen Nadeln. Eine Baryumbestimmung an umkrystallisiertem Salz bestätigte die aus der Darstellungsweise zu erwartende Formel (siehe oben).

0,0322 g im Exsikkator getrocknete Substanz gaben 0,0213 g $BaCO_3$.

	Berechnet für $C_4H_3N_3O_3Ba + H_2O$:	Gefunden.
% Ba	46,33	46,0

Körper $C_6H_8N_2O_4$,





Digitized by Google

Lässt man die doppelte Menge rauchende Bromwasserstoffsäure auf des Ammoniumsalz F. P. 170° einwirken, so findet lebhafte Entwicklung von nitrösen Gasen nebst Zersetzung und reichlicher Bildung von Bromammonium statt. Wenn die Reaktion durch Abkühlen gemässigt wird, geht ein Teil des Ammoniumsalzes, ohne sich zu lösen, in einen neuen festen Körper der oben angegebenen Zusammensetzung über. Die Ausbeute ist gering.

Farblose, bei 90° unzersetzt schmelzende Nadeln in Alkohol und Aether. leicht löslich. In Wasser ist der Körper unlöslich, ohne Reaktion auf Lakmus und scheint sich allmählich zu zersetzen.

Von Kali wird er leicht unter Gelbfärbung gelöst. Da ferner diese Lösung mit Kupfersulfat eine grüne, unlösliche Gallerte giebt, scheint die Annahme, dass ein Lakton vorliegt, nicht unwahrscheinlich. Aus dem Körper lässt sich salpetrige Säure nicht weiter abspalten; auch Liebermanns Reaktion tritt nicht ein.

Analysen:

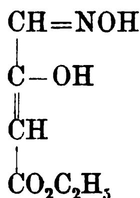
1) 0,2193 g Substanz gaben 0,3318 g CO_2 und 0,0878 g H_2O.

2) 0,0820 g Substanz gaben 0,1265 g CO_2 und 0,0367 g H_2O.

3) 0,1822 g Substanz gaben 25,6 cc N_2 von 17,6° und 745 mm. Hg.

Berechnet für $C_6H_8N_2O_4$:			Gefunden: I	II	III
C_6	72,00	41,82	41,26	42,07	—
H_8	8,08	4,69	4,45	4,97	—
N_2	28,08	16,31	—	—	16,21
O_4	64,00	37,18	—	—	—
	172,16	100,00			

γ-Isonitrosoacetessigester.



Digitized by Google

Ammoniumsalz F. P. 170° in wässriger Lösung wurde mit einer äquivalenten Menge aus Baryumnitrit und Schwefelsäure bereiteter salpetriger Säure versetzt, und die Mischung bis zum Ende der Reaktion — etwa eine Stunde — auf dem Wasserbade erwärmt. Gasentwicklung trat nicht ein.

Nach Filtration des Baryumsulfats wurde ausgeäthert; die ätherische Lösung hinterliess ein gelbliches Öl, dessen Menge 50 % des Ausgangsmaterials betrug. Über Schwefelsäure krystallisiert dieses Öl allmählich zu wasserhellen, äusserst zerfliesslichen Tafeln vom Schmelzpunkt 50°. Der Körper reagiert schwach sauer und giebt mit konzentrierter Kalilauge ein stark gelbes, sich im Alkali bald auflösendes Öl. Liebermanns Reaktion wird nicht erhalten.

Analysen:

1) 0,1192 g Substanz gaben 0,1971 g CO_2 und 0,0577 g H_2O.

2) 0,1349 g Substanz gaben 0,2182 g CO_2 und 0,0668 g H_2O.

3) 0,2272 g Substanz gaben 18,5 cc N_2 von 18° und 752 mm. Hg.

4) 0,1545 g Substanz gaben 12,4 cc N_2 von 15° und 760 mm. Hg.

Berechnet für $C_6H_9NO_4$:			Gefunden: I	II	III	IV
C_6	72,00	45,25	45,10	44,11	—	—
H_9	9,09	5,71	5,38	5,50	—	—
N	14,04	8,82	—	—	9,53	9,51
O_4	64,00	40,22	—	—	—	—
	159,13	100,00				

Stockholms Högskola, August 1903.

Tryckt den 1 december 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

Zur Theorie katalytischer Reaktionen.

Von HANS EULER.

Mitgeteilt den 9. September von *S. Arrhenius*.

I.

In einer vor kurzem erschienenen Mitteilung[1] über »Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur» kommt Herr K. KULLGREN zu dem Resultat, es sei in derselben wohl zum ersten Mal nachgewiesen worden, wie die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur der Hauptsache nach auf eine Änderung der Dissociationsverhältnisse der reagierenden Körper zurückgeführt werden kann.

Ich möchte in Folgendem kurz den Inhalt und die Ableitung dieses Satzes richtig stellen.

Meiner ersten Arbeit[2] »Zur Theorie katalytischer Reaktionen» habe ich das Princip vorangestellt: Die chemischen Katalysen beruhen auf der Konzentrationsveränderung einer oder mehrerer derjenigen Molekülarten, durch welche die (nicht beschleunigte) Reaktion vor sich geht, d. h. bei Anwendung der elektrochemischen Principien auf das Gesammtgebiet der Chemie, auf der Vermehrung der in die Reaktion eingehenden Jonen.

Hiervon ausgehend habe ich den Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit folgendermaassen behandelt:

»ARRHENIUS hat seine an ausserordentlich reichhaltigem Material geprüfte Temperaturformel

[1] Öfversigt af K. Svenska Vet. Akad. Förhandlingar 1902. N:o 9.
[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 641, 1901.

Digitized by Google

$$\varrho_t = \varrho_{t_0} e^{A(T_1 - T_0) : T_1 T_0}$$

aus der bekannten VAN'T HOFF'schen Gleichung

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2T^2}$$

abgeleitet, welche integriert lautet

$$k_t = k_{t_0} e^{q(T_1 - T_0) : 2T_0 T_1}$$

In der ARRHENIUS'schen Gleichung ist also $A = q/_2$ und ARRHENIUS hat A gedeutet als die halbe Umwandlungswärme. entwickelt beim Übergang von »inaktivem» Rohrzucker in »aktiven».

»Nimmt man nun an, dass nur die elektrolytisch dissociierten Molekeln reagieren, so fällt der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit demjenigen auf die Dissociationskonstanten der Komponenten zusammen. Und zwar ist der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit natürlich um so grösser je grösser der relative Zuwachs der Dissociationskonstanten ist.

Für eine (praktisch) vollständig verlaufende bimolekulare Reaktion, wie z. B. die Inversion des Rohrzuckers kommen also die Dissociationswärmen der *beiden* Komponenten Rohrzucker und Wasser in Betracht.

Es muss also die Konstante A der ARRHENIUS'schen Formel durch die Gleichung gegeben werden:

$$A = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + Q_{\text{Wasser}}}{2} \qquad \text{(I)}$$

wo Q die Dissociationswärmen bedeuten.[1]

Wie erwähnt ist für die Inversion sehr angenähert:

$$A = 12800 = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + Q_{\text{Wasser}}}{2} = \frac{Q_{\text{Rohrzucker}} + 13600}{2} \qquad \text{(II)}$$

Hieraus folgt $Q_{\text{Rohrzucker}} = 12000$ kal. Für die Dissociationswärme des Rohrzuckers ergiebt sich also sehr nahe der gleiche Wert wie für das Wasser.

---

[1] In meiner citierten Abhandlung wurde auch die Dissociationswärme mit K bezeichnet. Obwohl ein Missverständnis ausgeschlossen ist, soll doch die üblichere Bezeichnung Q eingeführt werden.

Digitized by Google

Da nun die Dissociationskonstante des Rohrzuckers und deren Änderung mit der Temperatur nicht gemessen ist so ist leider eine strenge Prüfung der Formel noch nicht möglich. Indessen scheint mir die Grössenordnung des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkenswert.»

Bei der, wie der Vergleich[1] ergiebt, völlig analogen Wiedergabe meiner obigen Gleichungen setzt nun Herr KULLGREN auch für $Q_{Rohrzucker}$ einen Zahlenwert ein, welchen er aus den Messungen von MADSEN über die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Temperatur entnimmt. (Öfvers. Vet. Akad. Förh. 1900, N:o 6).

Die Bedeutung der beiden Konstanten und die Grundlagen der Gleichung (II) scheinen aber Herrn KULLGREN nicht klar geworden zu sein.

Die nach den Messungen von MADSEN aus der Hydrolyse des Natriumsaccharates berechneten Konstanten sind nämlich die Dissociationskonstanten des *Rohrzuckers als Säure*, also diejenige Konstante, welche durch die Gleichung

$$K = \frac{[C_{12}\bar{O}_{11}H_{21}] \times [\overset{+}{H}]}{[\text{undiss. Rohrzucker}]}$$

angegeben wird wenn mit [ ] die Konzentrationen bezeichnet werden.

Dass nun der »aktive» Rohrzucker nicht der nach diesem Schema dissociierte Anteil des gesammten Rohrzuckers sein kann, geht schon aus der allgemein bekannten Thatsache hervor, dass die Reaktiongeschwindigkeit des Rohrzuckers in alkalischer Lösung, wo also die Konzentration der Saccharoseanionen gegenüber der neutralen wässrigen Lösung enorm vergrössert ist, ebenso ausserordentlich klein ja sogar, noch kleiner ist wie in reinem Wasser.

Weiters aber wird durch Zusatz von Säuren zu Rohrzuckerlösungen die Inversionsgeschwindigkeit bedeutend vergrössert während aus den Principien der Dissociationstheorie folgt, dass diejenige Dissociation deren Konstante Herr KULLGREN eingeführt hat, durch Säuren wie HCl u. a. bis zum Verschwinden zurückgedrängt wird. Es dürfte also jede

[1] Zum Vergleich sei Herrn KULLGRENS Wiedergabe hierhergesetzt:
»Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur kann nun auf thermodynamischem Wege behandelt werden. Für die Dissociationskonstante des Rohrzuckers gilt die VAN'T HOFF'sche Formel:

Digitized by Google

weitere Diskussion über die erwähnte KULLGREN'sche Arbeit überflüssig sein.

II.

Es kommen vielmehr für die Inversion des Rohrzuckers zwei andere Jonen-Spaltungen in Betracht. Diejenige, bei welcher der Rohrzucker wie ein Salz in ein organisches Anion und ein organisches Kation, also ein Lävulose- und ein Dextroseion zerfällt und diejenige, bei welcher der Rohrzucker als Base in das Kation $C_{12}\overset{+}{H}_{21}O_{10}$ und $\overline{O}H$ zerfällt bezw. bei Gegenwart von beispielsweise HCl in das Kation $C_{12}H_{21}O_{10}$ und Cl. Es ist natürlich von vorn herein schwer zu entscheiden, welche der beiden Dissociationen die totale Inversionsgeschwindigkeit bestimmt.

Die erstere Dissociation ist früher näher besprochen worden. Zu der einfachsten Deutung der Inversion des Rohrzuckers durch Säuren (z. B. HCl) kommt man auf Grund meines für die Katalysen gegebenen Principes unter der Annahme dass die Konzentration der Saccharose-Kationen die Inversionsgeschwindigkeit bedingt, dass es also diese sind welche primär die Inversion erleiden. Setzen wir in erster Annäherung die Konzentration dieser Jonen gleich der Konzentration des Saccharosesalzes dieser Säuren so können wir die bekannte Gleichung anwenden, welche für die Hydrolyse des Salzes einer starken Säure mit einer schwachen Base gilt[1]

$$K\,[\text{Salz}] = [\text{Säure}]\,[\text{Base}]$$

$$\frac{d \log_{nat} K_R}{dT} = \frac{q_1}{2T^2}$$

wo q_1 die Dissociationswärme des Wassers [Druckfehler; soll heissen Rohrzuckers] ist und für die Dissociationskonstante des Wassers ebenso:

$$\frac{d \log_{nat} K_W}{dT} = \frac{q_2}{2T_2}$$

wo q_2 die Dissociationswärme des Wassers ist.

Wir erhalten also

$$\frac{d \log_{nat} K_R \cdot K_W}{dT} = \frac{q_1 + q_2}{2T^2}$$

Wird dann für die Änderung in kinetischer Hinsicht — — korrigiert, so kann also aus q_1 und q_2 die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur erhalten werden.»

[1] Streng gültig ist diese Beziehung bekanntlich nur für sehr verdünnte Lösungen.

Digitized by Google

und es ergiebt sich daraus das für sehr verdünnte Lösungen gültige Resultat, dass die Konzentration des Saccharosesalzes (z. B. des Saccharosechlorids) proportional ist der Konzentration der (starken) Säure. Es folgt hieraus die Proportionalität zwischen der Konzentration der reagierenden Rohrzuckermolekeln und der Konzentration der (starken) Säure bezw. der Wasserstoffionen in Übereinstimmung mit dieser experimentell nachgewiesenen Proportionalität.

Die »Neutralsalzwirkung» ist dann dem Einfluss der Neutralsalze auf die Hydrolyse der Saccharosesalze zuzuschreiben.

Ich bin damit beschäftigt, den bis jetzt noch unbekannten Einfluss der Neutralsalze auf die Hydrolyse zu messen. An die Mitteilung dieser Untersuchung soll die eingehendere Entwicklung der obigen Beziehungen geknüpft werden, welche nunmehr eine einwandfreie Beschreibung der Rohrzuckerkatalyse zu gestatten scheinen.

Stockholms Högskola. August 1903.

Tryckt den 16 december 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

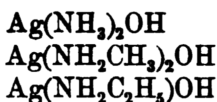
Über Lösungen von Ammoniak- und Aminsalzen.

Von HANS EULER.

Mitgeteilt am 11. November 1903 von *P. T. Cleve*.

Die im folgenden mitgeteilten Experimente schliessen sich an eine Reihe früherer, in diesem Arkiv und in den Ber. d. d. chem. Ges. veröffentlichten Untersuchungen an.[1] Es handelt sich um den Versuch, Ammoniak und Metallammoniakbasen ohne Einführung spezieller Vorstellungen über Valenzkräfte auf Grund der Prinzipien der modernen Lösungstheorien den Verbindungen von bekannter Konstitution anzuschliessen, von denen sie sich bis jetzt wesentlich zu unterscheiden schienen. Wie wichtig für die Beschreibung der Metallammoniakverbindungen die Bedingung ist, dass sie sich bei der Untersuchung im chemischen Gleichgewicht befinden, habe ich schon in meiner ersten diesbezüglichen Arbeit hervorgehoben, und deshalb auch die verdünnten wässrigen Lösungen der Metallammoniakverbindungen zunächst studiert.

In den vorhergehenden Mitteilungen ist zunächst die *Zusammensetzung* teils der gelösten ammoniakalischen Basen, teils der Salze derselben festgestellt worden, nämlich der Verbindungen



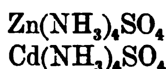
$$Ag(NH_3)_2OH$$
$$Ag(NH_2CH_3)_2OH$$
$$Ag(NH_2C_2H_5)OH$$

---

[1] K. Svenska Vet. Akad. Arkiv f. kemi, Bd 1. 77. 1903.
Berichte d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1857, 1903.
» » » » » **36**, 2878, 1903.
» » » » » **36**, 3400, 1903.

Digitized by Google

und



$$Zn(NH_3)_4SO_4$$
$$Cd(NH_3)_4SO_4$$

Es konnte weiter die *Stärke* der erwähnten Silberbasen ermittelt werden; dieselbe kommt derjenigen der Alkalien gleich.

Für die charakteristische *Stabilität* der komplexen Kationen wurden durch Berechnung der Konstanten

$$K = \frac{[\overset{I}{Me}][NH_3]^n}{[Me(NH_3)_n]}$$

die Zahlenwerte angegeben.

Durch die erwähnten Untersuchungen sind also chemisches Gleichgewicht, Löslichkeit, Leitfähigkeit und elektromotorisches Verhalten der obigen Verbindungen bestimmt.

In Bezug auf die *Konstitution* dieser Verbindungen geht aus den bisher bekannten Resultaten nur so viel hervor, dass die Ammoniakmoleküle mit den Metallatomen zu positiven Ionen zusammentreten, so dass z. B. dem Silbersalz die Formel



$$Ag(\overset{+}{N}H_3)_2\ \overset{-}{Cl}$$

zukommt.

Sie sagen nichts darüber aus, wie dieser Komplex mit der heutigen Valenzlehre zu vereinbaren ist.

Zur Lösung dieses Problems habe ich orientierende Versuche an Lösungen angestellt, welche teils Anilin und Anilinsalze, teils Ammoniak und Ammoniumsalze enthalten.

I.

In Bezug auf dieses System liegt nur eine, einer russischen Quelle[1] entnommene Angabe vor, dass die Löslichkeit des Anilins in Lösungen von salzsaurem Anilin um so grösser ist, je konzentriertere Salzlösung angewandt wird.

Lidow, Journ. d. russ. chem. Ges. **15**, 424.

Digitized by Google

Bevor ich die betreffende Löslichkeitskurve näher untersucht habe, habe ich die Löslichkeit des Anilins in Wasser und verschiedenen Salzlösungen festgestellt.

Diese Messungen wurden folgendermassen ausgeführt:

In runden Kölben ragte die 50 cc betragende Füllung bis in den unteren Teil des Halses, welcher aus einer Glasröhre von etwa 0,6 cm innerem Diameter bestand. In dieser wurde ein bestimmtes Volumen Anilin über die Salzlösung pipettiert und das Kölbchen hierauf zugeschmolzen. Nach 5-stündigem Schütteln und darauffolgendem mehrstündigem Stehen des Kölbchens im Thermostaten wurde im Hals des Kölbchens die Höhe der nicht aufgelösten Anilinschicht abgemessen. Betrug dieselbe mehr als 3 mm, so wurde auf Grund des vorher approximativ erhaltenen Löslichkeitswertes ein weiteres Kölbchen mit Salzlösung und Anilin beschickt. In dieser Weise wurde durch 2 weitere Versuche ein Mittelwert der gesuchten Löslichkeit erhalten, welcher auf etwa 1 % genau ist.

Die Löslichkeit des Anilins in Wasser ist früher von W. Alexejeff[1] untersucht worden, dessen Wert (3,13 g Anilin auf 100 g Wasser) stark von meinem Resultat abweicht.

Später hat W. Herz[2] mit einer Methode, die im wesentlichen mit der obigen zusammenfällt, gefunden, dass sich bei 22° 3,54 g Anilin in 100 g Wasser lösen. Dies entspricht etwa 3,50 g Anilin in der gleichen Menge Wasser bei 18° und stimmt mit meinem Befund, *3,61 g Anilin auf 100 g Wasser*, erheblich besser überein als der Wert Alexejeffs.

Die folgende Tabelle enthält in der Spalte

1) das Lösungsmittel;

2) die Anzahl g Anilin, welche von 100 cc des Lösungsmittels gelöst werden, l_s

3) die Anzahl g Anilin, welche pro 100 g Wasser dieser Lösung gelöst werden, L_s

4) den Quotienten $\frac{1}{c}\frac{3{,}61 - l_s}{3{,}61}$ (wo c die Konz. des Elektrolyten bedeutet;

5) den Wert $\frac{1}{c}\log\frac{3{,}61}{l_s}$.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 709.
[2] » » » » » **31**, 2670, 1899.

Digitized by Google

Tab. 1.

Lösungsmittel.	l_s	L_s	$\frac{1}{c}\frac{3,61 - l_s}{3,61}$	$\frac{1}{c}\log\frac{3,61}{l_s}$
1 n KCl	2,68	2,76	0,26	0,13
0,5 n KCl	3,15			
1 n NaCl.	2,55	2,60	0,29	0,15
1 n KOH.			0,45	
0,67 n KOH . . .	2,36			
1 n NaOH	1,90	1,90	0,47	0,28
1 n LiCl	2,8		0,23	
1 n $\frac{CaCl_2}{2}$.	3,00		0,17	0,12

Die angegebenen Löslichkeitserniedrigungen beruhen ersichtlich zum grossen Teil auf der physikalischen Wirkung, auf welcher das Aussalzen im allgemeinen beruht, und für welche ich vor einigen Jahren[1] zum ersten Mal eine auffallende Parallelität bei verschiedenen Stoffen — es waren damals H_2, N_2O und Aethylacetat — nachgewiesen habe.

Durch eine Reihe darauf folgender Untersuchungen ist diese Parallelität vollkommen bestätigt worden; ich verweise diesbezüglich auf meine folgende Mitteilung: Über Löslichkeitserniedrigung[2]. Über diesen Effekt superponiert sich offenbar beim Anilin und den 4 zuerst genannten Elektrolyten die Komplexbildung zwischen Salz und Anilin nur in sehr geringem Grade; es macht sich also kaum die Störung geltend, welche in viel höherem Grade bei den Ammoniaklösungen auftritt; bei den 2 letzten Salzen ist diese Störung in beiden Fällen bedeutend. Die in folgender Tabelle angeführten, für Ammoniak geltenden Werte sind aus den Messungen von KONOVALOW[3] berechnet.

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 360, 1899.
[2] Sv. Vet. Arkiv f. Kemi, Bd 1.
[3] Chem. Centralblatt 1900, I. 938.

Digitized by Google

Tab. 2.

$$\frac{l_w - l_s}{l_w}$$

1 n Lösung von	Anilin.	NH_3 60°.	Mittel.
KCl	0,26	0,12	0,20
NaCl. . . .	0,29	0,07	0,22
KOH . . .	0,45	0,30	0,30
NaOH . . .	0,47	0,25	0,33
LiCl. . . .	0,28	0,05	0,20
½ CaCl . .	0,17	0,11	

Die obigen Elektrolyte salzen also Anilin in derselben Reihenfolge aus, wie andere Körper, bei welchen eine chemische Wirkung ausgeschlossen ist. Ammoniak weicht hingegen sehr erheblich von der normalen Reihenfolge ab. Dies zeigt die vierte Vertikalreihe der Tabelle 2, welche die Mittelwerte aus den früheren Untersuchungen über Löslichkeitsbeeinflussung enthält.

Die Tabelle lässt schliessen, dass die Komplexbildung des Anilins mit den untersuchten Salzen geringer[1] ist, wie diejenige des Ammoniaks.

II.

Um so auffallender scheint es, dass eine Löslichkeitsbeeinflussung, welche in relativ geringem Grad zwischen Ammoniak und Ammoniaksalzen auftritt, in Lösungen von Anilin und Anilinsalzen viel bedeutender wird.

Wie stark die Löslichkeit des Anilins durch Anilinchlorhydrat und Anilinnitrat vermehrt wird, zeigt die folgende Tabelle, welche angiebt

in Spalte

1) die Konzentration der Anilinsalzlösung;

[1] Bei den Silberammoniakkomplexen wurde (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 36, 2882, 1903) gefunden, dass das Kation $Ag(NH_3)_2$ an Beständigkeit dem Kation $Ag(NH_2C_2H_5)_2$ entspricht, während $Ag(NH_2CH_3)$ weniger stabil ist. Auch nach dem oben gesagten dürfte ein einfacher Zusammenhang zwischen der Stärke der Aminbasen und deren Fähigkeit zur Komplexbildung nicht bestehen.

Digitized by Google

2 u. 3 die Anzahl g Anilin, welche bei 18° von 100 cc derselben aufgelöst werden;

4 die Konzentration der unter 3 angegebenen Anilinmenge in g Mol pro Liter.

Tab. 8.

1	2	3	4
Konzentr.	AnHCl.	$AnHNO_3$.	$AnHNO_3$ g $\frac{Mol}{Liter}$
0	3,61	3,61	0,39
0,50	4,6	4,6	0,49
0,75	4,9	5,0	0,53
1,00	5,3	5,25	0,57
1,25	5,9	6	0,64
1,50	8,0	7,95	0,86
2,00	20,5	20,5	

Auf die so gut wie vollkommen gleiche Wirkung des Anilinchlorhydrates und des Anilinnitrates sei besonders hingewiesen.

Eine derartige Kurve für die Verminderung des Ammoniakdruckes entsprechend einer Erhöhung der Löslichkeit durch Ammoniumsalze liegt nicht vor.

Nach einer Messung von KONOVALOW[1] zeigt 1 norm. NH_4Cl bei 60° eine Löslichkeits*verminderung* gegenüber einer 1,033 norm. Ammoniaklösung; es ist $\frac{l_w - l_s}{l_w} = 0{,}03$.

Nach der bei anderen Stoffen beobachteten Beeinflussung durch das gleiche Salz wäre auch etwa dieser Wert zu erwarten. GAUS[2] hat gefunden, dass der Dampfdruck einer 1 norm. Ammoniaklösung durch Zusatz von NH_4NO_3 in 0,4 Normalität von 13,45 auf 13,43 erniedrigt wird. Daraus wurde eine relative Löslichkeitserhöhung von rund 0,00015 folgen, während der entsprechende Wert beim Anilin etwa 0,2 beträgt.

Die Grösse $\frac{l_w - l_s}{l_w}$ beträgt nach GAUS für 1 norm. NH_4Cl etwa 0,016.

[1] Über die Beziehungen des NH_3 zu Salzen in wässriger Lösung. Chem. Centralbl. 1900, I.

[2] Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 236, 1900.

Digitized by Google

Hier sind auch die Versuche von HANTZSCH und SEBALDT[1] zu erwähnen, welche die Verteilung von NH_3 zwischen Chloroform und Wasser bezw. zwischen Chloroform und NH_4Cl Lösungen betreffen. Die Autoren dieser Arbeit kommen zu dem Resultat das sie als »sehr merkwürdig» bezeichnen: »In allen Fällen war fast genau die gleiche Menge NH_3 in das Chloroform übergegangen, gerade so, als ob das Chlorammonium gar nicht vorhanden gewesen wäre.»

Die Resultate von KONOWALOW gelten für 60°, diejenigen von GAUS für 25°.

Während ich aus den vorliegenden unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Daten hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten der relativen Löslichkeitsänderung des NH_3 keine Schlüsse ziehen möchte,[2] zeigt sich der Temperatureinfluss bei Anilin-Anilinchlorhydratlösungen sehr deutlich. Es geht dies aus der folgenden Tabelle hervor:

Tab. 4.

Lösung.	Temp.	g Anilin in 100 cc Lösung.	Proc. Löslichkeitserhöh. pro Grad.
0,5 n AnHCl	18	4,6	1,2
	24	4,9	
1 n AnHCl	18	5,3	1,2
	24	5,7	
1,5 n $AnHNO_3$	18	8,0	1,4
	24	8,7	

Komplexbildung zwischen NH_3 und Ammoniumsalzen konnte bisher auf kryoskopischem Wege nicht nachgewiesen werden.

Folgende zwei Versuchsserien sind an wässrigen Lösungen von Anilinchlorhydrat ausgeführt worden:

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 258.

[2] Nach der soeben erschienenen Arbeit von H. RIESENFELD (Zeitschr. f. phys. Chem. **45**, 461, 1903) besitzen die Löslichkeitsänderungen des Ammoniaks durch die chemisch damit reagierenden Salze Na_2CO_3, K_2CO_3, NaCl, LiCl einen Temperaturkoeffizienten, die Elektrolyte KOH, NaOH, KCl, KNO_3, CH_3CO_2K, $K_2C_2O_4$ nicht.

Digitized by Google

	Gefr.pkt.	Gefr.pkts Erniedr.
I.		
Wasser	5,345.	
20 cc H_2O + 20 cc Anilinlös.	5,095	0,25°.
20 cc H_2O + 20 cc Lösung v. Anilinchlorhydrat	4,42	0,925°.
20 cc Anilinlös. + 20 cc Lös. v. Anilinchlorhydrat	4,185	1,16°.
Summe 0,25 + 0,925°		1,175°.
II.		
Wasser	5,305.	
25 cc Lös. v. Anilinchlorhydr.	1.71	3,595.
25 cc Lös. v. Anilinchlorhydr. + 0,8 cc Anilin	1,31	3,995.
Berechnet		4,165.
III.		
Wasser	5,305.	
25 cc Lös. v. Anilinchlorhydr.	1,73	3,575.
25 cc Lös. v. Anilinchlorhydr. + 0,7 cc Anilin	1,37	3,93.
Berechnet		4,06.

Während in der Versuchsreihe I die Komplexbildung in der verdünnten Lösung der beiden Stoffe nur gering ist, werden die Abweichungen in höheren Konzentrationen der beiden Stoffe bedeutend, wie aus den Versuchsreihen II und III hervorgeht.

Der Gefrierpunkt einer 1 norm. Lösung von Anilinchlorhydrat wird durch Zusatz von so viel Anilin, dass die 1 norm. Lösung dann pro Liter 0,33 g Mol. Anilin enthält um 0,4° erniedrigt.

Der Gefrierpunkt einer 1 norm. Lösung von Anilinchlorhydrat wird durch Zusatz von so viel Anilin, dass die 1 norm. Salzlösung dann pro Liter 0,28 g Mol. Anilin enthält, um 0,36° erniedrigt.

Der Zusammenhang dieser kryoskopischen Resultate mit den mitgeteilten Löslichkeitsdaten soll noch durch weitere

Digitized by Google

Versuche beleuchtet und im Anschluss an diese besprochen werden.

An dieser Stelle sei nur noch auf die auffallend grossen Gefrierpunktserniedrigungen von Anilinsalzlösungen aufmerksam gemacht.

So wurde erhalten für eine

	Gefr.pkts Erniedr.
0,5 norm. Anilinnitratlösung	1,62.
1,0 norm. Anilinchlorhydratlösung . . .	3,595.

III.

Verbindungen von Ammoniaksalzen und Ammoniak sind bekanntlich teils als Flüssigkeiten, teils als feste Körper isoliert worden. So hat Raoult[1] flüssiges NH_4NO_3, 2 NH_3 dargestellt. Troost[2] erhielt einen Körper NH_4NO_3, NH_3 bei 28,5° und Kuriloff fand bei 0° den Dissociationsdruck im Intervall $NH_4NO_3 + 1{,}33NH_3$ und $NH_4NO_3 + 0{,}4NH_3$ konstant.

Die Körper haben bereits für die Auffassung der Metallammoniakverbindungen eine nicht unbedeutende Rolle gespielt, obwohl früher, solange diese beiden Körperklassen nicht in Lösung untersucht waren deren Analogie mehr eine Hypothese als eine Thatsache war.

Aus den mitgeteilten Resultaten geht zunächst der quantitativ sehr grosse Unterschied zwischen den Komplexen Ammoniak-Ammoniumsalz und Anilin-Anilinsalz hervor.

Während offenbar Anilin mit Metallsalzen erheblich weniger stabile Komplexe bildet als Ammoniak, ist die Komplexbildung mit Anilinsalzen sehr viel grösser als die entsprechende des Ammoniaks. Ammoniakalische Komplexe, wie die früher isolierten Verbindungen NH_4NO_3 NH_3 und NH_4Cl NH_3 entsprechend den Verbindungen $AgNO_3$ 2 NH_3 und AgCl 2 NH_3 kommen in wässriger Lösung wenn überhaupt so nur in äusserst geringer Menge vor.

Die Geringfügigkeit dieser Komplexbildung hat vorläufig das quantitative Studium derselben vereitelt.

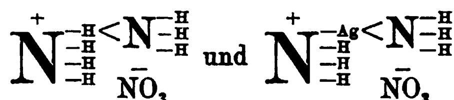
---

[1] C. r. **76**, 1261.
[2] C. r. **94**, 789.

Digitized by Google

Die Analogie zwischen Verbindungen wie NH_4NO_3 NH_3 und $AgNO_3$ 2 NH_3 bleibt somit eine Hypothese, welcher ich allerdings einen Inhalt gebe der dieselbe von den Hypothesen früherer Forscher wesentlich unterscheidet.
anderen Forschern geäusserten Vermutungen.

In Verfolgung meiner früher gegebenen Darstellung des Ammoniaks als amphoterer Elektrolyt und der Metallammoniakverbindungen als Metallsalze dieses amphoteren Elektrolyten möchte ich meine Hypothese und die vermutete oben erwähnte Analogie durch die Formeln präzisieren:



Stockholms Högskola.

Tryckt den 16 december 1903.

Stockholm 1903. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

Über Löslichkeitserniedrigung. I.

Von HANS EULER.

Mitgeteilt am 13. Januar 1904 von P. T. CLEVE.

1. Parallelität der aussalzenden Wirkung elektrolytischer Lösungen.

Die Gültigkeit des DALTON'schen Gesetzes, welches besagt, dass von einem Gasgemisch sich jedes Gas seinem Partialdruck entsprechend auflöst, wird bekanntlich auf Grund der VAN'T HOFF'schen Verdünnungsgesetze darauf zurückgeführt, dass jedes der gelösten Gase einen solchen osmotischen Druck ausübt, als ob es allein gelöst wäre. Dieses für viele Gase gültige Gesetz der unabhängigen Partialdrucke ist im allgemeinen für alle Stoffe zu erwarten, welche sich gleichzeitig in verdünnter Lösung befinden.

Rechnet man mit der Konzentration statt mit dem osmotischen Druck, setzt man also Proportionalität dieser beiden Grössen voraus, so erweisen sich die Lösungsgesetze indessen nur für die äussersten Verdünnungen gültig, soweit sich nicht in besonderen Fällen mehrere Störungen gerade kompensieren.

Was im Speziellen dass DALTON'sche Gesetz betrifft, so treten bekanntlich besonders grosse Abweichungen auf, sobald sich ein starker Elektrolyt in der Lösung befindet.

Vor einigen Jahren habe ich Versuche über die Löslichkeit von Äthylacetat in wässrigen Salzlösungen angestellt[1] und meine Resultate mit den von STEINER[2] für Wasserstoff

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 31, 360, 1899.
[2] Wied. Ann. 52, 275, 1894.

Digitized by Google

und besonders den von W. A. ROTH[1] für Stickoxydul erhaltenen in folgender Tabelle zusammengestellt. In derselben sind die Werte für $\frac{l_w - l_s}{m l_w}$, also für die prozentischen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen angegeben.[2]

Tab. 1.

	Wasserstoff 15°.	Stickoxydul 15°.	Äthylacetat 25°.
LiCl	0,164	0,214	—
KNO_3	0,191	—	0,121
KCl	0,202	0,223	0,30
$\frac{1}{2}CaCl_2$	0,207	0,285	—
NaCl	0,215	0,239	0,389
$\frac{1}{2}MgSO_4$	0,229	0,298	0,388
$\frac{1}{2}ZnSO_4$	0,232	—	0,394
$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	0,272	0,298	0,435

Auf Grund dieser Zusammenstellung, welche deutlich die Parallelität der 3 Zahlenreihen erkennen lässt, habe ich den Schluss gezogen, dass die *äquivalente Löslichkeitserniedrigung eine additive Eigenschaft der beiden gelösten Substanzen* ist, bei welcher sich die Natur des Salzes stets in gleicher Weise geltend macht. Diese Erkenntnis ist insofern von Bedeutung, als wir durch dieselbe dazu geführt werden, zu fragen, von welchen Eigenschaften der Komponenten diese Erniedrigung abhängt.

Diese eben erwähnte Gesetzmässigkeit ist bald darauf vielfach bestätigt worden. Es sind hier in erster Linie die Arbeiten von ROTHMUND[3] sowie ROTHMUND und WILSMORE[4] zu nennen, ferner diejenigen von BRAUN,[5] BILTZ,[6] MC LAUCHLAN[7] u. a. In den meisten dieser Arbeiten sind für die verschie-

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 114, 1897.
[2] Es bezeichnet l_w die Löslichkeit des Nichtelektrolyten in reinem Wasser, l_s die Löslichkeit desselben in der Salzlösung und m die Konzentration des Elektrolyten.
[3] Zeitschr. phys. Chem. 33, 401, 1900.
[4] Zeitschr. phys. Chem. 40, 611, 1902.
[5] Zeitschr. phys. Chem. 33, 721, 1900.
[6] Zeitschr. phys. Chem. 43, 41, 1903.
[7] Zeitschr. phys. Chem. 44, 600, 1903.

Digitized by Google

denen Nichtelektrolyte in der gleichen Art wie oben die relativen äquivalenten Löslichkeitserniedrigungen berechnet worden. Soweit dies noch nicht geschehen war, habe ich diese Berechnung ausgeführt.

Selbst habe ich noch die Löslichkeitserniedrigung an zwei Flüssigkeiten gemessen, und zwar — aus unten angegebenen Gründen — an Äthyläther und Anilin.

Löslichkeit des Äthyläthers in Wasser und wässrigen Salzlösungen.

Der Äthyläther wurde als Versuchsobjekt gewählt, in der Hoffnung, an demselben die aussalzende Wirkung von Mineralsäuren, starken Basen und Salzen studieren zu können. Auch waren die Messungen, deren Genauigkeit erforderlichenfalls noch erheblich gesteigert werden könnte, nach der gleich anzugebenden Methode leicht auszuführen. Der einzige Nachteil besteht in dem grossen Temperaturkoefficienten der Löslichkeit. Durch die Anwendung kontrollierter Thermometer und durch energische Rührung im Thermostaten sind aber Fehler vermieden worden.

Die Messungen wurden folgendermassen angestellt: In runden Kölbchen ragte die 50 cc betragende Füllung bis in den unteren Teil des Halses, welcher aus einer Glasröhre von etwa 0,7 cm. innerem genau bekanntem Diameter bestand. In dieser wurde ein gewisses Volum wasserfreien Äthers durch die oben stark verengte Mündung über die Salzlösung pipettiert; unmittelbar hierauf wurde in der Verengung zugeschmolzen und die Höhe der Ätherschicht gemessen. Auf diese Weise wurde das einpipettierte Volumen Äther genau bestimmt. Nach mehrstündigem Schütteln und darauffolgendem Stehen im Thermostaten wurde im Hals des Kölbchens die Höhe der nicht aufgelösten Ätherschicht abgelesen. Betrug dieselbe mehr als 3 mm., so wurde auf Grund des vorher angenähert erhaltenen Löslichkeitswertes ein weiteres Kölbchen mit Salzlösung und Äther beschickt. In dieser Weise wurde durch 2 weitere Versuche ein Mittelwert der gesuchten Löslichkeit erhalten, welcher auf etwa 1—2 % genau ist.

Über die Löslichkeit von Äther in Wasser liegen bereits verschiedene Messungen vor.

Digitized by Google

Die von mir gefundene Löslichkeit, 7,85 g Äther in 100 cc Wasser bei 18°, liegt in der Mitte zwischen dem Befund von STANISLAUS TOLLOCZKO[1] (7,70) und demjenigen von J. SCHUNKE[2] (7,9). Auffallend ist es, in Anbetracht der von TOLLOCZKO mitgeteilten Tatsachen, dass sowohl SCHUNKE als ich einen höheren Löslichkeitswert erhielten als TOLLOCZKO.

Die folgende Tabelle enthält in der Spalte

1: das Lösungsmittel;

2: die Anzahl g Äthyläther, welche von 100 cc des Lösungsmittels gelöst werden, l_s;

3: den Quotienten $\frac{1}{c}\frac{7,8 - l_s}{7,8}$ (wo c die Konzentration des Elektrolyten bedeutet.[3]

Tab. 2.

Lösungsmittel.	l_s	$\frac{1}{c}\frac{7,8 - l_s}{7,8}$
1 n KJ	—	(0,26)
1 n KNO_3	5,4	0,31
1 n LiCl	5,2	0,34
1 n KCl	4,7	0,40
1 n NaCl	4,5	0,42
1 n $^1/_2Na_2SO_4$	3,7	0,53
1 n $^1/_2Na_2CO_3$	0,36	0,54
1 n NaOH	0,36	0,54
$^1/_2$ n Mannit	6,7	0,28

Auch in Lösungen von Schwefelsäure wurde die Löslichkeit des Äthyläthers bestimmt, um die aussalzende Wirkung dieser Säure kennen zu lernen. Es zeigten sich aber Anomalien, wahrscheinlich durch chemische Wechselwirkung zwischen Äther und Schwefelsäure hervorgerufen, wie bereits für die Kombination Äther-Salzsäure bekannt ist. Infolge dessen besteht auch nicht annähernde Konstanz des Ausdrucks

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 20, 406, 1896.
[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 14, 331, 1894.
[3] Diese für 1 norm. Lösungen giltigen Werte habe ich in die Tabelle 6 eingeführt; auch die übrigen Angaben dieser Tabelle beziehen sich auf 1 norm. Salzlösungen.

Digitized by Google

$\frac{1}{c}\frac{7,8 - l_s}{7,8}$ bei wechselnder Konzentration der Schwefelsäure,[1] wie folgende Tabelle erweist.

Tab. 3.

Lösungsmittel.	l_s	$\frac{1}{c}\frac{7,8 - l_s}{7,8}$
1 n $^1/_2H_2SO_4$	6,6	0,155
2,5 n $^1/_2H_2SO_4$	0,565	0,112
5 n $^1/_2H_2SO_4$	0,455	0,084

In der Tab. 6 sind die obigen Löslichkeiten mit denen der früher untersuchten Stoffe zusammengestellt. Es zeigt sich, dass die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung des Äthers die grösste von den bisher ermittelten ist. Hierauf wird später noch zurückzukommen sein.

Was den *Einfluss der Konzentration des Salzes* betrifft bezw. die Konstanz des Ausdruckes $\frac{1}{c}\frac{7,8 - l_s}{7,8}$, so ergaben sich auch beim Äthyläther die gleichen Verhältnisse wie beim Äthylacetat; *es steigt nämlich auch hier der Wert* $\frac{1}{c}\frac{7,8 - l_s}{7,8}$ *mit steigender Verdünnung.* Dies geht u. a. aus folgenden Versuchen hervor.

Tab. 4.

Salzlösung.	l_s	$\frac{1}{c}\frac{7,8 - l_s}{7,8}$
1 n NaCl	4,5	0,42
0,5 n NaCl	5,9	0,49
0,25 n NaCl	6,7	0,56
1 n $^1/_2Na_2SO_4$	3,7	0,53
$^1/_2$ n $^1/_2Na_2SO_4$	5,4	0,62

[1] Vergl. hierzu auch Mc LAUCHLANS Resultate mit H_2S (l. c. p. 6, 20).

Digitized by Google

W. Ostwald hat bei der Besprechung meiner Untersuchung über die Löslichkeit von Äthylacetat in Salzlösung[1] die Vermutung ausgesprochen, dass der eben erwähnte Einfluss der Verdünnung auf die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung die Folge einer Störung sei, und eventuell von der wechselnden Löslichkeit des Wassers im Ester herrühre. Später wird auf diese Konzentrationsfunktion noch einzugehen sein. Hier sei nur darauf hingewiesen, dass auch die relative Löslichkeitserniedrigung *der Gase*, wo also die erwähnten Störungen nicht möglich sind, mit steigender Verdünnung steigt. Dies zeigen die folgende Berechnung, welche mit den sehr exakten Zahlen von W. Roth angestellt sind.

Tab. 5.

NaCl Lösung 25°.	α' Stickoxydul.	$\frac{1}{c}\,\frac{0{,}5752-\alpha'}{0{,}5752}$
1,00	0,4424	0,230
0,66	0,4775	0,255
0,31	0,5190	0,316

Der Einfluss der Konzentration ist sogar quantitativ der gleiche, und es gilt also auch wohl für die gelösten Flüssigkeiten die von Hrn Jahn[2] aufgestellte Formel

$$\frac{l_w - l_s}{c^{2/3}} = K.$$

wenn mit l_w die Löslichkeit in reinem Wasser, mit l_s die Löslichkeit in der Salzlösung und mit c die Konzentration des Salzes bezeichnet wird. Es ist sogar wahrscheinlich, dass auch die festen Körper hiervon keine Ausnahme machen, wenn chemische Wechselwirkung vollkommen ausgeschlossen ist.

Zu einer rationelleren Beziehung gelangt man, wie in anderem Ort zu zeigen ist, wenn man an Stelle der Gesamtkonzentration des Salzes die Konzentration der Ionen in Betracht zieht. Es ist dies durch die Erfahrung gerechtfertigt,

[1] Lehrbuch d. allg. Chem. 2 Aufl. II, 2, p.
[2] Siehe Gordon, Zeitschr. f. phys. Chem. 18,1, 1895.

Digitized by Google

dass die aussalzende Wirkung von Nichtelektrolyten, also wohl auch des nicht ionisierten Teiles eines Salzes, sehr erheblich schwächer ist, als diejenige der Ionen.

Man findet dann die Beziehung

$$\frac{l_w - l_s}{c_i^{3/4}} = K,$$

d. h. es tritt derselbe Exponent auf, mit welchem die Ionen stets scheinbar in das Massenwirkungsgesetz eingehen.

Das jetzt vorliegende reichere Versuchsmaterial erlaubt nun, zunächst die Reihenfolge der Salze sicherer und vollständiger zu bestimmen als dies früher möglich war, und es kann ferner ein erster Versuch gemacht werden, dieser Reihenfolge einen zahlenmässigen Ausdruck zu geben.

Zu diesem Zweck können natürlich nur solche Resultate verwendet werden, bei welchen die chemischen Wechselwirkungen zwischen Salz und Nichtelektrolyt und Störungen nur von geringem Einfluss sind. Wie ich in Rücksicht hierauf das vorhandene Material abgeteilt habe, ist aus der Tab. 6 ersichtlich. Die Zahlen der ersten 9 Vertikalreihen sind in der 10. Vertikalreihe zusammengefasst. Den Werten dieser letzteren haftet natürlich einige Willkürlichkeit an, da bei ihrer Berechnung den verschiedenen Einzeldaten ungleiches Gewicht zugeteilt werden musste. Indessen bringt diese Reihe die relative aussalzende Wirkung der verschiedenen Salze bis jetzt am besten zum Ausdruck.[1]

Nach Tabelle 6, welche die bereits besprochene auffallende Parallelität in der Wirkung der verschiedenen Salze zeigt, lässt sich aus den Zahlen nichts Allgemeines über den Grad entnehmen, in welchem die *verschiedenen Nichtelektrolyte* — 5 Gase, 2 Flüssigkeiten, 2 feste Körper — beeinflusst werden.

Ein Zusammenhang zwischen der aussalzenden Wirkung der Elektrolyte und einer anderen Eigenschaft derselben ist bis jetzt nicht theoretisch begründet worden. Eine Beziehung zur Lösungswärme liegt unzweifelhaft vor. Den von mir früher nachgewiesenen Zusammenhang der aussalzenden Wirkung mit der Änderung der Dichte in der Lösung hält NERNST neuerdings für wesentlich (Lehrbuch 4 Aufl.).

[1] Zum Vergleich sind in den Vertikalreihen 11—16 die Löslichkeitserniedrigungen solcher Stoffe angegeben, bei welchen Störungen, hauptsächlich chemischer Natur, anzunehmen sind.

Digitized by Google

Tab. 6.

Salz.	H_2.	N_2O.	N_2.	CO_2.	H_2S.	Äthyl-acetat.	Äthyl-äther.	Phenyl-thio-karba-mid.	Phenol.	Mittel.	SO_2 25°.	NH_3 25°.	Anilin.	Brom.	Jod.
NH_4NO_3	—	—	—	0,08	0,01	—	—	—0,07	—	0	—0,07	—	—	—	—
KJ	—	—	—	—	0,02	—	0,26	—	—	0,02	—	0,06	—	—	—
KBr	—	—	—	—	0,055	—	—	—	—	0,05	—	0,10	—	—	—
KNO_3	—	—	—	0,09	0,09	0,12	0,31	0,08	—	0,08	—0,06	0,14	—	0,15	0,05
$NaNO_3$	—	—	—	0,10	0,11	—	—	0,10	—	0,10	—	—	—	0,18	0,11
LiCl	0,16	0,214	—	0,17	—	—	0,34	—	—	0,21	—	—	0,23	—	—
KCl	0,20	0,223	—	—	0,147	0,30	0,40	0,24	—	0,23	—0,10	0,13	0,26	—	—
$^1/_2BaCl_2$	—	—	0,32	—	—	—	—	0,25	—	0,24	—	—	—	—	—
$^1/_2CaCl_2$	0,21	0,285	—	—	—	—	—	—	—	0,24	—	—	0,17	—	—
NaCl	0,215	0,239	0,34	0,21	0,153	0,34	0,42	0,28	—	0,25	—	0,11	0,29	—	—
$^1/_2(NH_4)_2SO_4$	—	—	—	—	0,18	—	—	0,28	—	0,29	—0,08	0,17	—	—	0,12
$^1/_2MgSO_4$	0,23	0,293	—	0,30	—	0,39	—	0,32	—	0,31	—	0,23	—	—	—
$^1/_2ZnSO_4$	0,23	—	—	0,30	—	—	—	—	—	0,31	—	—	—	—	—
$^1/_2K_2SO_4$	—	—	—	—	0,22	—	—	0,37	0,42	0,32	—	—	—	0,27	0,15
$^1/_2Na_2SO_4$	0,27	0,298	—	0,32	0,27	0,435	0,53	0,41	—	0,35	0,05	—	—	0,29	0,25
$^1/_2Na_2CO_3$	0,29	—	—	—	—	—	0,54	0,38	—	0,36	—	—	—	—	—
NaOH	—	—	—	—	—	—	0,54	—	—	0,36	—	—	0,47	—	—
Autor	Steiner	Roth	Braun	Setschenow	Mc Lauchlan	Euler	Euler	Rothmund	Rothmund				—	—	—

Eine auffallende Beziehung zur Neutralsalzwirkung bei der Verseifung wird weiter verfolgt.

ROTHMUND sucht wahrscheinlich zu machen, dass der Grad, in welchem sich die Ionen mit dem Lösungsmittel verbinden, die Stärke der aussalzenden Wirkung bedingt, und hebt hervor, dass die Salze, welche am stärksten zur Hydratbildung befähigt sind, auch die Löslichkeit am stärksten erniedrigen. Aber abgesehen von erheblichen Abweichungen von dieser Regel (K_2SO_4, $BaCl_2$, NaOH) bei den Elektrolyten, ist demgegenüber zu betonen, dass auch Nichtelektrolyte gegenseitig ihre Löslichkeit in der gemeinschaftlichen Lösung herabsetzen (Äther, Mannit). ROTHMUNDS Deutung der Erscheinung würde allerdings recht plausibel sein, wenn man, wie dies BILTZ[1] tut, annimmt, dass in Verdünnungen von 0,1—0,5 Normalität 1 Mol. Salz mit 20—40 Molekülen Wasser verbunden ist; diese Annahme ist aber doch wohl erheblichen Bedenken unterworfen.

Mehr Förderung als von molekulartheoretischen Betrachtungen dürfen wir für die vorliegenden Erscheinungen wohl von der Kenntnis der sie begleitenden Energieänderungen erwarten. Es taucht auch hier das wichtige Problem auf: In welcher Weise ändert sich die freie Energie der oben besprochenen Systeme beim Lösungsvorgang? Darüber ist bis jetzt nichts bekannt.

II. Zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion.

1. Ein heterogenes System, bestehend aus Wasser und 2 Salzen mit einem gemeinsamen Ion, kommt bekanntlich zu ein und demselben Gleichgewicht, unabhängig von dem Wege auf welchem dieses erzielt wurde; es bildet sich also, von diesem Wege unabhängig, eine gesättigte Lösung von konstanter Zusammensetzung. Die Kenntnis dieser Zusammensetzung ist sowohl für das im vorigen Problem als auch für die Theorie der Salzablagerungen von Bedeutung. Die allgemeine Frage ist die: Wie verdrängen sich zwei Salze mit einem gemeinsamen Ion aus der gemeinsamen Lösung?

Das Grundprinzip hierfür ist von VAN'T HOFF gegeben[2] und lässt sich auf ideal verdünnte Lösungen ohne weiteres

[1] Zeitschr. phys. Chem. 40, 185, 1902.

[2] I. H. VAN'T HOFF und L. TH. REICHER. Zeitsch. f. phys. Chem. 3, 484, 1889. Siehe auch VAN'T HOFF, Bildung und Spaltung von Doppelsalzen (TH. PAUL), p. 4 u. ff.

Digitized by Google

anwenden. Kommt man in das Bereich der verdünnten und mässig verdünnten Lösungen, so treten bekanntlich erhebliche Abweichungen von den einfachen Formeln auf, welche NERNST angegeben hat. Dies geht bereits aus den von A. A. NOYES mitgeteilten Versuchen hervor.

NOYES[1] hat selbst Versuche mit $TlClTlBrO_3$ und TlSCN ausgeführt und hat Berechnungen an 23 Salzpaaren nach Versuchen von KOPP,[2] KARSTEN[3] und RÜDORFF[4] angestellt. Ausserdem erwähnt er noch eine grosse Anzahl Forscher, welche diesbezügliche Versuche angestellt haben, nämlich PFAFF, DIACON, MULDER, von HAUER, PAGE und KEIGHTLEY, DROEZE, SORET, SCHÖNACH, PRECHT und WITTGEN, DITTE, LE CHATELIER, ENGEL und ETARD.

Bezüglich der in folgender Arbeit nicht zitierten Literatur verweise ich auf COMEY, Dictionary of Solubilities.

Trotz dieses scheinbar reichen Zahlenmaterials habe ich eine Ergänzung und Sichtung desselben für die Bearbeitung der vorliegenden Aufgabe unerlässlich erachtet. Wie unbrauchbar z. T. die experimentellen Daten sind, auf welchen NOYES die Prüfung der von ihm besprochenen Löslichkeitsbeziehungen unternommen hat,[5] ging bereits aus den beiden ersten Versuchen hervor, mit welchen ich die Angaben KOPP's kontrollierte. (Die Löslichkeiten der folgenden Zusammenstellung sind wie bei NOYES in g Äquivalenten pro Kilogramm Wasser angegeben.

Tab. 7.

Salze.	Temp.	Löslichk. in reinem Wasser.		Löslichk. bei Gegenwart des anderen Salzes.	
		KOPP (NOYES).	EULER.	KOPP (NOYES).	EULER.
1. KNO_3	20°	3,08	3,08	2,66	2,975
K_2SO_4		1,25	—	0,77	0,64
2. KNO_3	21,5°	3,17	3,27	3,27	1,68
$Ba(NO_3)_2$		0,74	0,72	0,44	0,580

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 241, 1890. — [2] Ann. d. Chem. 34, 260, 1840. — [3] Sitzungsber. preuss. Akad. 1840, 95. — [4] Pogg. Ann. 148, 456, 555, 1873. — [5] Abgesehen von den Löslichkeiten, welche dieser äusserst exakte Experimentator selbst ermittelt hat.

Digitized by Google

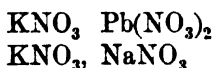
Die von mir angegebenen Werte sind Mittelwerte gut miteinander übereinstimmender Einzelversuche. Die ausserordentlich grossen Abweichungen der Versuche von Kopp sind wohl nicht auf analytische Fehler, sondern auf die ungenügenden Massnahmen zur Erreichung der Sättigung zurückzuführen. Dass auch bei den Versuchen von Rüdorff ähnliche Fehler vorkommen, zeigen z. B. dessen Angaben für die Salzkombination NaCl, KCl. Rüdorff hat die bei 18,8° an diesen beiden Salzen gesättigte Lösung untersucht. Ein Vergleich seiner Resultate mit den gut bestätigten Zahlen von Precht liefert folgendes Bild:

Tab. 8.

Temp.	Salz.	Löslichkeit bei Gegenwart d. anderen Salzes. g Äqu. in 100 g H_2O. Rüdorff.	Precht.
18,8°	KCl	2,11	1,94
	NaCl	5,11	4,99

Auch bei anderen älteren Versuchen von Karsten u. a. waren ähnliche Fehler nicht ausgeschlossen, und ich habe deshalb die Angaben dieser Forscher, soweit sie sich auf die an *zwei* Salzen gesättigten Lösungen beziehen, nicht berücksichtigt. Eine weitere Beschränkung in der Auswahl des hier wiedergegebenen Materials liegt darin, dass mit Ausnahme von $CaSO_4$—Ag_2SO_4 nur solche Salzpaare berücksichtigt sind, welche ohne Krystallwasser krystallisieren. Dadurch ist garantiert worden, dass die untersuchte Erscheinung nicht durch Übersättigungen an etwa neuauftretenden Hydraten und durch Umwandlungen gestört ist.

Nicht wiedergegeben sind hier ferner die Fälle, in welchen durch Doppelsalzbildung die Löslichkeit der beiden Komponenten in der gemeinschaftlichen Lösung grösser gefunden wurde als die Löslichkeit des einzelnen Salzes in Wasser oder in welchen sich die Salze isomorph mischen. Solche Fälle liegen vor bei den Kombinationen:


KNO_3 $Pb(NO_3)_2$
KNO_3, $NaNO_3$

bezw.


KCl, KBr.

Digitized by Google

2. *Versuche.* Die folgenden 4 Tabellen enthalten die Ergebnisse von 8 Versuchen über gemeinschaftliche Löslichkeit, welche ich an 5 Salzkombinationen angestellt habe.

Zur Erleichterung des Vergleichs mit anderen Angaben und für die später mitzuteilenden Berechnungen sind die von mir ermittelten Konzentrationen in g Äqu. Salz 1) per Liter, 2) per 100 g Wasser, 3) per 1000 g Mol. Wasser (nach dem Beispiel VAN'T HOFFS) ausgedrückt. Davon ausgenommen sind die schwer löslichen Salze $CaSO_4$, Ag_2SO_4, AgAc, deren Kombinationen nur in Tab. 9 aufgenommen sind. In Tab. 11 u. 12 sind die nötigen Löslichkeitsangaben über diejenigen Salze gemacht, deren gemeinschaftliche Löslichkeit ich untersucht habe. Wo nicht eigene Versuche vorliegen, habe ich versucht, die besten Literaturangaben oder deren Mittelwerte aufzunehmen.

Meine Angaben sind mit wenigen Ausnahmen Mittelwerte aus 2—4 Versuchen. Die Genauigkeit ist natürlich bei den verschiedenen Salzen je nach den Löslichkeitsverhältnissen verschieden.

Die Methode zur Herstellung der gesättigten Lösungen war genau diejenige, welche VAN'T HOFF und MEYERHOFFER bei der Untersuchung der Stassfurtersalze anwenden. Erheblicher Überschuss an den Salzen, lebhafte, stunden — tagelange Rührung und Konstanz der Temperatur auf $^1/_{10}°$ verbürgen die Einstellung des wirklichen Gleichgewichts.

Besonderes Gewicht wurde auf die Reinheit der angewandten, von Kahlbaum bezogenen Salze gelegt, welche sämtlich mehrfach umkrystallisiert wurden.

Die analytischen Methoden waren die gebräuchlichen im Lehrbuch von FRESENIUS angegebenen. Teils wurden der Gesamtsalzgehalt und eine Komponente, teils der Gesamtsalzgehalt und jede der beiden Komponenten besonders bestimmt.

Die spezifischen Gewichte sind nur mit 3 Dezimalen angegeben; es ist schwierig, dieselben für gesättigte Lösungen höherer Konzentration genauer zu ermitteln; die dritte Dezimale kann aber auf etwa eine Einheit garantiert werden.

Digitized by Google

Tab. 9.

Salze.	Temp.	In 1000 cc Lösung: g Salz Totalmenge.	g Salz.	g Äqu. Salz.	In 100 g Lös. g Salz.	Spez. Gew.
KNO_3	15°	267,2	216,5	2,139	22,94	1,165
K_2SO_4			50,7	0,582		
KNO_3	25°	356,2	308,5	3,049	29,43	1,210
K_2SO_4			47,66	0,547		
KNO_3	17°	183,35	124,2	1,228	16,37	1,120
$Ba(NO_3)_2$			59,1	0,452		
KNO_3	30°	302,3	213,6	2,111	25,40	1,191
$Ba(NO_3)_2$			88,7	0,678		
$Ba(NO_3)_2$	17°	418,1	32,20	0,246	30,985	1,350
$Pb(NO_3)_2$			385,9	2,332		
$CaSO_4$	17°	9,55	2,31	0,0340	0,9478	1.0088
Ag_2SO_4			$7,28_5$	0,0464		
$CaSO_4$	25°	10,72	2,61	0,0388	1,062	(1,010)
Ag_2SO_4			8,11	0,0520		
Ag_2SO_4	17°	12,25	3,95	0,0253	1,214	1,0094
AgAc			8,30	0.0497		

Tab. 10.

Salze.	Temp.	100 g Wasser lösen: g Salz Totalmenge.	g Salz.	g Äqu.-Salz.	1000 g Mol. H_2O lösen g Aequ. Salz.
KNO_3	15°	29,77	24,12	0,2383	42,95
K_2SO_4			5,65	0,06481	11,68
KNO_3	25°	41,70	36,12	0,3570	64,32
K_2SO_4			5,58	0,0640	11,53
KNO_3	17°	19,57	13,26	0,1310	23,61
$Ba(NO_3)_2$			6,31	0,0483	8,70
KNO_3	30°	34,03	24,04	0,2376	42,80
$Ba(NO_3)_2$			9,99	0,0764	13,77
$Ba(NO_3)_2$	17°	44,90	3,458	$0,0264_5$	$4,76_6$
$Pb(NO_3)_2$			41,44	$0,250_5$	45,12

Digitized by Google

Tab. 11.

Salz.	Temp.	In 1000 cc Lösung g Salz.	In 1000 cc Lösung g Äqu. Salz.	In 100 g Lös. g Salz.	Spez. Gew.	Autor.
KNO_3 . .	25°	217,0	2,144	27,43	1,190	EULER.
$Ba(NO_3)_2$.	15°	77,47	0,593	6,67	1,062	»
$Pb(NO_3)_2$.	17°	485,1	2,931	34,54	1,405	»
$CaSO_4$ 2 aqu. . .	17°	2,10	$0,080_9$	0,210	—	EULER.[1]
	19,94°	$2,03_6$	0,0800	—	—	W. BÖTTGER.[2]
	25°	2,13	0,081	0,213	—	EULER.[1]
	25°	—	0,0807	—	—	HULETT.[3] KOHLRAUSCH.[4]
Ag_2SO_4 . .	17°	7,707	0,0494	0,7655	—	EULER.
	18°	—	0,0466	—	—	WRIGHT u. THOMPSON.[5]
	25°	—	0,0514	—	—	DRUCKER.[6]
AgAc . .	25°	11,18	0,0669	—	—	H. GOLDSCHMIDT.[7]
AgAc . .	17°	9,82 extrap.	0,0588	—	—	H. GOLDSCHMIDT.[7]

Tab. 12.

Salz.	Temp.	100 g Wasser lösen g Salz.	100 g Wasser lösen g Äqu. Salz.	1000 g Mol. H_2O lösen g Äqu. Salz.	Autor.
KNO_3	15°	26,0	0,257	46,3	GMELIN-KR.
»	17°	28,2	0,279	50,2	»
»	25°	37,3	0,369	66,4	»
»	25°	37,79	0,3735	67,3	EULER.
»	30°	44,5	0,440	$79,2_5$	GMELIN-KR.
K_2SO_4	15°	10,3	0,118	21,3	NORDENSKJÖLD.[8]
»	25°	11,6	0,133	24,0	»
$Ba(NO_3)_2$	15°	7,87	0,0602	10,85	EULER.
»	17°	8,54	0,0653	11,77	GMELIN-KR.
»	17°	8,32	0,0636	11,47	EULER.
$Pb(NO_3)_2$	17°	52,76	0,3188	57,45	EULER.

[1] Durch Wägung bestimmt.
[2] Zeitschr. phys. Chem. 46 (Jubelb.) 521. 1903.
[3] Zeitschr. phys. Chem. 37, 385. 1901.
[4] Zeitschr. phys. Chem. 44, 197. 1903.
[5] Phil. Mag. [5], 17, 288.
[6] Zeitschr. anorg. chem. 28, 361, 1901.
[7] Zeitchr. phys. Chem. 25, 93. 1898.
[8] Pogg. Ann. 136, 314.

Digitized by Google

Wie bereits oben erwähnt, sind die in früheren Arbeiten angegebenen Resultate zum grossen Teil nicht einwandfrei. Die Art, in welcher die Lösungen hergestellt wurden, garantieren in keiner Weise, dass dieselben bei der Temperatur der Probenahme wirklich an beiden Salzen gesättigt waren. Es ist natürlich die Richtigkeit einer Reihe der von RÜDORFF gefundenen oder im Handbuch von GMELIN-KRAUT[1] angeführten Resultate nicht ausgeschlossen und teilweise sogar wahrscheinlich; aber ohne Nachprüfung halte ich dieselben als Grundlagen zu weiteren Berechnungen nicht geeignet. Ich beschränke mich deshalb auf die Verwendung der nachstehenden Angaben. Den Daten von KARSTEN kommt natürlich eine viel geringere Genauigkeit zu, als denjenigen von VAN'T HOFF-MEYERHOFFER und von NICOL;[2] doch dürften sie sich von der Wahrheit nicht zu weit entfernen; KARSTENS umgerechnete Ziffern sind der Arbeit von NOYES entnommen.

Tab. 13.

Salze.	Temp.	100 g Wasser lösen g Äqu. Salz		1000 g Mol. H_2O lösen g Äqu. Salz		Autor.
		allein.	in d. Mischung.	allein.	in d. Mischung.	
KCl	20°	0,463	0,187$_5$	83,29	37,77	W. W. J. NICOL.
NaCl		0,614	0,522	110,48	93,94	
KCl	25°	0,488	0,216	88	39	VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER.
NaCl		0,616	0,494	111	89	
KCl	20°	0,463	0,4402	83,29	79,25	W. W. J. NICOL.
KNO_3 . . .		0,3077	0,1874	55,39	32,98	
NaCl	20°	0,614	0,4258	110,48	76,62	W. W. J. NICOL.
$NaNO_3$ . . .		1,031	0,6418	185,62	115,5	
KCl	25°	0,488	0,466	88	84	VAN'T HOFF u. MEYERHOFFER.
K_2SO_4 . . .		0,133	0,0167	24	3	
KCl	18,7°	0,460	0,218	82,9	39,28	KARSTEN.
NH_4Cl . . .		0,680	0,558	122,5	100,55	
NaCl	18,7°	0,615	0,451	110,8	81,27	KARSTEN.
NH_4Cl . . .		0,680	0,412	122,5	74,24	
NaCl	18,7°	0,615	0,428	110,8	77,12	KARSTEN.
$NaNO_3$ . . .		1,02	0,622	183,8	112,1	

[1] Handbuch d. anorg. Chem. 6. Aufl. Heidelberg 1872.
[2] Phil. Mag. [5] *31*, 369, 1891.

Digitized by Google

CH. TOUREN gibt seine Resultate in g Molekülen pro Liter Lösung an. Ich habe keine Gelegenheit gehabt, dieselben zu prüfen, und lasse sie, soweit sie sich auf wasserfreie Salze beziehen, in Tab. 14 folgen.

Tab. 14.

Salze.	Temp.	g Mol. Salz pro Liter Lösung. in reinem Wasser.	g Mol. Salz pro Liter Lösung. bei Gegenwart d. anderen Salzes.
KNO_3	14,5°	2,228	1,220
KCl	14,5°	3,865	3,582
KNO_3	25,2°	3,217	1,805
KCl	25,2°	4,188	3,70
KNO_3	25,2°	3,217	1,504
KBr	25,2°	4,761	4,375
KNO_3	25,2°	3,217	0,54
K_2CO_3	25,2°	—	4,56

ETARD[1] hat seine Ergebnisse, welche sich auf g Salz pro g Lösung beziehen, hauptsächlich in Kurven leider in recht kleinem Massstab mitgeteilt; sie müssen im Original nachgesehen werden; seine Untersuchungen beziehen sich auf die Kombinationen zwischen KCl, KBr und KJ.

Schliesslich wären noch die Versuche von ENGEL[2] an Lösungen von Chloriden und Salzsäure zu erwähnen, welche indessen wegen der allzu hohen Konzentrationen nicht berechnet worden sind.

[1] C. r. *109*, 740; *110*, 186.
[2] Ann. chim. phys. (6) *13*, 132, 349, 370; *17*, 338.

Tryckt den 29 februari 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

Über die Konstitution unserer Isonitroso-Nitrosamino-Verbindungen und deren Derivate.

Von HANS und ASTRID EULER.

Mitgeteilt am 13. Januar 1904 von P. T. CLEVE.

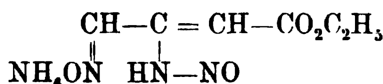
In einer in diesem Archiv unlängst veröffentlichten Arbeit[1] haben wir mitgeteilt, dass bei der Einwirkung von Amylnitrit auf β-Aminocrotonsäureester in ätherischer Lösung sich das Ammoniumsalz einer Nitroso-Isonitrosoverbindung $C_6H_{12}N_4O_4$ bildet und zwar nach folgender Gleichung:



$$C_6H_{11}NO_2 + 2\,C_5H_{11}NO_2 + NH_3 = C_6H_{12}N_4O_4 + 2\,C_5H_{11}OH.$$

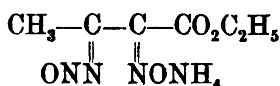
In diesem Ammoniumsalz der Säure $C_6H_9N_3O_4$ liess sich das Ammonium durch die Metalle Kalium und Zink ersetzen und ausserdem wurden durch Behandeln mit überschüssigen Basen Salze erhalten in welchen *zwei* Metalläquivalente auf den gleichen Gehalt an Kohlenstoff kommen.

Diese letzten Salze haben uns veranlasst, für das obige Ammoniumsalz die Konstitution



anzunehmen und hiervon ausgehend die Konstitution aller übrigen Derivate abzuleiten.

An anderer Stelle[2] haben wir indessen schon auf die an und für sich ebenso wahrscheinliche Formel

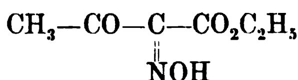


[1] K. Sv. Vet.-Akad. Arkiv f. Kemi etc. Bd 1, 111. 1903.
[2] Berichte d. d. chem. Ges. 36, 4246, 1903.

hingewiesen, aber dieselbe noch nicht angenommen, da sich Schwierigkeiten ergaben, die Salze mit 2 Äquivalenten Metall hieraus in einfacher Weise zu erklären.

Neuere Versuche haben uns indessen von der Richtigkeit dieser letzteren Formel überzeugt. Der Konstitutionsbeweis, welchen wir durch diese Versuche erbracht zu haben glauben, sei deshalb den folgenden Erörterungen vorangestellt.

Wir haben l. c. gezeigt, dass das Ammoniumzalz $C_6H_{12}N_4O_4$ mit salpetriger Säure einen Körper von der Zusammensetzung $C_6H_9NO_4$ bildet. Die Identität dieses Körpers mit dem von V. MEYER dargestellten Isonitrosoacetessigesters



$$CH_3-CO-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-CO_2C_2H_5$$

steht schon mit den früher angegebenen Beobachtungen durchaus in Übereinstimmung und wird vollends durch unsere neuen Versuche ausser Zweifel gestellt.

1. Unser Körper schmolz bei etwa 50°. Da dieser Körper an der Luft sehr leicht zerfliesst, so ist der Abweichung unserer Beobachtung von der Angabe V. MEYERS 52°—54 keine Bedeutung beizumessen.

2. Von den übrigen Eigenschaften ist besonders das charakteristische Verhalten gegen Alkali ganz analog. Die Verbindung wird durch Alkalien mit gelber Farbe gelöst, und die Lösung wird beim Ansäuern sofort wieder entfärbt, und zwar ohne Gas* zu entwickeln.

3. Lässt man in alkoholischer Lösung ein Molekül unserer Isonitrosoverbindung auf ein Molekül salzsaures Phenylhydrazin auf dem Wasserbade einwirken, so wird eine Lösung erhalten, welche nach Auskrystallisiren unveränderten Phenylhydrazinsalzes bei weiterem Einengen gelbe Nadeln abscheidet. Aus heissem Wasser umkrystallisirt, zeigen dieselben den Schmp. 150° (uncorr.) und sind demnach als das *4-Isonitroso-3-methyl-1-phenylpyrazolon* anzusprechen, welches in gleicher Weise aus dem V. MEYER'schen Produkt entsteht.

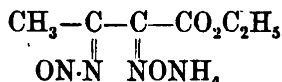
Indem sich also unsere Isonitrosoverbindung als α-Iso-

* Dieses Ausbleiben der Gasentwicklung unterscheidet unseren Körper von demjenigen Isomeren, welchen M. JOVITSCHITSCH aus Isonitrosoacetessigester dargestellt hat, und welchen dieser Autor als syn-Isonitrosoacetessigester im Gegensatz zu der V. MEYER'schen Anti-Verbindung betrachtet. (Vergl. Berichte d. d. chem. Ges. 28, 2683, 1895.)

Digitized by Google

nitrosoacetessigester erweist, lässt sie in Bezug auf die Konstitution der anderen Derivate folgende Entscheidung zu:

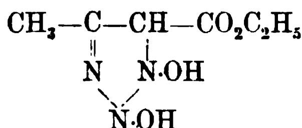
Dem Ammoniumsalz $C_6H_{12}N_4O_4$ kommt, wie bereits eingangs erwähnt, die Formel



zu, und demgemäss ist dasselbe als Ammoniumsalz des *α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureesters* zu bezeichnen.

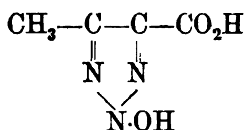
Ohne weiteres ergibt sich hieraus die Formulierung der selbst nicht isolierten freien Säure und der dargestellten Salze $C_6H_8N_3O_4Me$. Dagegen ist die Konstitution der Salze mit zwei Äquivalenten Metall erst durch weitere Versuche festzustellen welche Prof. E. KNOEVENAGEL übernommen hat. Eine Möglichkeit diese Salze zu deuten, ergibt sich, wenn man annimmt, dass in diesen Körpern bereits Reduktionsprodukte vorliegen.*

Es ist ferner früher gezeigt worden, dass das Ammoniumsalz Schmp. 170° durch Behandeln mit Zink und Essigsäure in das Zinksalz einer cyklischen Säure $C_6H_{11}N_3O_4$ unter Reduktion übergeführt werden kann. Für die letztere Säure ergibt sich jetzt folgende Struktur:



und sie ist somit ein *Methyl-dioxy-triazolin-carbonsäureester*.

Dieser Körper verliert beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Druck ein Molekül Äthylalkohol und geht durch Hydrolyse und Wasserabspaltung in die neue Säure $C_4H_5N_3O_3$ über, welcher die entsprechende Konstitution zuzuschreiben ist:



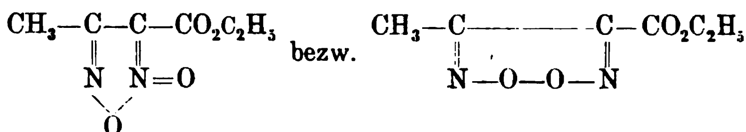
Es hat sich also *Methyl-oxy-triazol-carbonsäure* gebildet.

---

* Vergleiche aber das Kupfersalz des *α-α*-Dibromaccetessigesters $C_6H_7O_3Br_2cu$.

Digitized by Google

Aus dem α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester haben wir mit Bromwasserstoffsäure einen Körper $C_6H_8N_2O_4$ dargestellt, für welchen jetzt eine der beiden Konstitutionsformeln folgt:



Die letztere der beiden Formeln hat JOVITSCHITSCH[1] für den Körper aufgestellt, welchen er aus Diisonitrosobuttersäureester durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten hat. Diesen Körper beschreibt der Autor als ein gelbes Öl, das bei 240°—242° siedet.

Dieser Siedepunkt schien mit dem von uns gefundenen Schmelzpunkt 90° nicht unvereinbar.

Um uns zu überzeugen, ob nicht JOVITSCHITSCH's Körper mit dem von uns beschriebenen identisch sei, haben wir ersteren nach der Vorschrift des Entdeckers dargestellt. Der aus Acetessigester bereitete, von Oximidomethylsynoxazolon völlig befreite Diisonitrosobuttersäureester wurde in Salpetersäure spec. Gew. 1,2 gelöst und fiel bei der Abkühlung in schneeweissen Krystallen aus. Beim Erwärmen der Lösung schied sich unter Gasentwickelung das Oxydationsprodukt Peroxydiisonitrosobuttersäureester als gelbes Öl ab, dessen Siedepunkt in Übereinstimmung mit JOVITSCHITSCH's Angaben befunden wurde.

Dieses Öl konnte nach sorgfältigem Trocknen auch bei mehrwöchentlichem Stehen im Exsikkator nicht zur Krystallisation gebracht werden und liess sich also nicht mit unserer Verbindung identifizieren. Wir müssen somit unsere Verbindung — unter der Veraussetzung, dass JOVITSCHITSCH seinen Körper richtig formuliert hat — als Furazanderivat betrachten. Diese Konstitution wird auch zufolge der Bildungsweise durch Oxydation von α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester wahrscheinlich. Sowohl der α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester als das eben besprochene Reaktionsprodukt zeigen nahe Beziehungen zu den Pseudonitrositen. WIELAND[2] hat neuerdings gefunden, dass dieselben leicht

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2679, 1895. Die Säure dieses Esters hat A. ANGELI dargestellt. Siehe Ber. d. d. chem. Ges. 26, 594, 1893.
[2] Ann. d. chem. 329, 241, 1903.

Digitized by Google

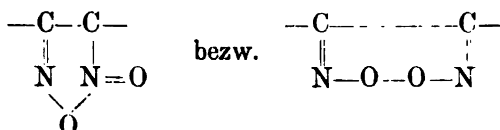
in 2 Moleküle Nitroxime zerfallen, welche die Atomgruppierung



enthalten und unter dem Einfluss der Alkalien in die isomere Form



übergehen. Nach dem Ansäuern entstehen hieraus Glyoximperoxyde, für welche ebenfalls die Wahl zwischen den beiden Strukturen

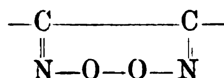


noch frei steht.

Diese Verbindungen, welchen indessen meistens die letztere Struktur zugeschrieben wird, entstehen hauptsächlich durch vorsichtige Oxydation von Glyoximen.

In einigen Fällen sind dieselben neben Nitrositen durch Addition von salpetriger Säure an die Kette $—CH{=}CH{\cdot}CH_3$ dargestellt worden.*

Hervorgehoben soll werden, dass bis jetzt noch kein entscheidender Beweis für die Anwesenheit der Atomgruppierung



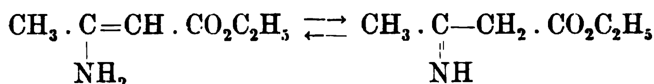
in den Glyoximperoxyden erbracht worden ist. (Vergl. H. WIELAND l. c.) Es sei demgemäss hier nur die Verschiedenheit unseres Körpers von dem besprochenen Glyoximperoxyd konstatiert.

Der α-Isonitroso-β-nitrosaminobuttersäureester stellt sich am einfachsten als Derivat des Iminobuttersäureesters dar.

* P. TOENNIES, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 1845, 1880. — Ber. d. d. chem. Ges. 20, 2982, 1887.

Digitized by Google

Andererseits hat eine frühere Untersuchung über die Einwirkung von salpetriger Säure auf letzteren Ester in wässriger Lösung wahrscheinlich gemacht, dass hier dieser Körper in der Aminform reagierte.* Da nun der obige Körper in ätherischer Lösung entstanden war, so schien es möglich, dass bei diesen beiden Reaktionen eine tautomerisierende Wirkung der Lösungsmittel zur Erscheinung gekommen war, dass also der Körper



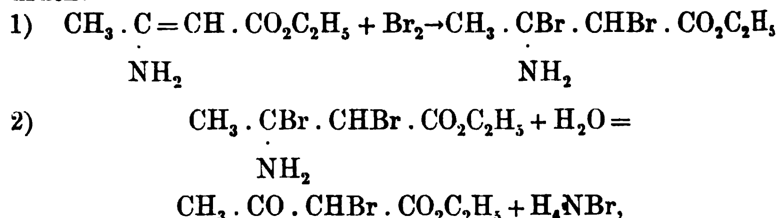
in Wasser in der *Aminform*, in Äther, einem Lösungsmittel von bedeutend niedrigerer Dielektricitätskonstante, in der *Iminform* reagierte.

Um diese Annahme zu prüfen, haben wir das Verhalten des Aminocrotonsäureesters in ätherischer Lösung gegen Brom untersucht. Die momentane Entfärbung der Bromlösung gilt ja gewöhnlich als Reaktion auf Äthylenbindungen.

Es hat sich hierbei herausgestellt, dass Brom von Aminocrotonsäureester in ätherischer Lösung bei Ausschluss von Feuchtigkeit ebenso wie von einer ungesättigten Verbindung aufgenommen wird.

I. Bei Zusatz von 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Aminoester entsteht ein sehr dickflüssiges bräunliches Öl, welches in trockener Luft einige Zeit haltbar ist, aber bei Zusatz von Wasser oder Alkohol schnell Bromammonium abspaltet. Nebenbei entsteht der α-Monobromacetessigester.

Diese Vorgänge finden in folgenden Formeln ihren Ausdruck:



d. h. es entsteht primär ein Dibromadditionsprodukt, welches in Gegenwart von Wasser sofort in Bromammonium und Monobromacetessigester zerfällt.

* Ber. d. d. chem. Ges. 36, 388, 1903.

Die Spaltung zeigt sich sehr deutlich beim Auflösen des erwähnten dicken Öles in Alkohol. Die anfangs klare Lösung scheidet schon beim Stehen in der Kälte Salz ab, aber besonders beim Erwärmen fällt das Salz nach wenigen Augenblicken massenhaft aus.

Bei der Schwierigkeit, das zersetzliche Öl in reinem Zustand zu erhalten, konnten die Analysen nur Annäherungswerte geben.

Ber. für $C_6H_{11}NO_2Br_2$ . . . . Br 55,3 %
Gef. . . . . » 52,9 %

Für das mit Wasser entstehende Zersetzungsprodukt H_4NBr berechnet sich 33,9 %, während 25 % Salz aus den Wasserauszug gewonnen wurden.

II. Lässt man 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Aminoester einwirken, so entsteht analog ein gesättigtes Produkt $C_6H_{10}NO_2Br_3$, welches mit Wasser den α-Dibromacetessigester liefert; derselbe wurde durch sein Kupfersalz identifiziert.

Analyse des aus Alkohol umkrystallisierten Salzes.

Ber. für $(C_6H_7Br_2O_3)_2$ Cu . . CuO 12,5 %
Gef. . . . . » 12,0 %

III. Bei vollkommener Sättigung mit Brom, wozu 3 Mol. Brom verbraucht werden, wird das Öl wieder dünnflüssig und liefert dann nach Auskochen mit Wasser Tribromacetessigester. Letztere Verbindung liefert kein Kupfersalz. In der That wurde das Öl aus einer alkoholischen Lösung durch Zusatz von wässrigem Kupferacetat wieder unverändert ausgeschieden.

Analyse:

Ber. für $C_6H_7Br_3O_3$ . . . . . Br 65,4 %
Gef. . . . . » 60,7 %

Auf eine weitere Reinigung des Öles wurde verzichtet, so dass vorläufig die angegebenen Analysenwerte genügen müssen.

In sämtlichen diesen Fällen entstehen aus Aminocrotonsäureester primär bromreichere Additionsprodukte, welche

Digitized by Google

mit Wasser unter Zersetzung und Verlust von Bromammonium die aus Acetessigester unter den gleichen Umständen direkt sich bildenden Verbindungen liefern.*

Es hat sich also ergeben, dass β-Aminocrotonsäureester gegen Brom auch in ätherischer Lösung so verhält, als ob er eine Äthylenbindung enthielte.

Der Vergleich mit der Reaktion des Aminocrotonsäureesters mit Amylnitrit, ebenfalls in ätherischer Lösung, zeigt, dass dieser Ester in der Art tautomerer Verbindungen zu reagieren vermag.

Der Umstand, dass auch der Acetessigester in ätherischer Lösung augenblicklich mit Brom reagiert, wird hiergegen nicht eingewendet werden können. Im Gegenteil vermag die oben besprochene Analogie im Verhalten der beiden Ester auch das Verhalten des Acetessigesters gegen Brom zu beleuchten: Auch der Acetessigester wird primär das Brom in der Enolform addieren, worauf sekundär die Abspaltung von Bromwasserstoffsäure erfolgt; die Spaltung tritt beim Acetessigester noch leichter ein, als beim Aminocrotonsäureester.

Wir gelangen hiermit zu einer guten Bestätigung der interessanten Entwicklungen von *Nef*.

Stockholms Högskola, Chemisches Laboratorium.

---

* Ein Bromsubstitutionsprodukt, in welchem sich 1 Bromatom im Molekül des Aminocrotonsäureesters befindet und zwar am *Stickstoffatom*, hat R. BEHREND beschrieben. Vergl. Ber. d. d. chem. Ges. 33, 265, 1900.

Tryckt den 22 februari 1904.

Stockholm 1904 Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Arsenikundersökningar

af

JOHN KÖHLER.

Med 5 figurer i texten.

(Meddeladt den 10 februari 1904 genom P. KLASON.)

I. Kvantitativ metod för bestämmande af små arsenikmängder i tapeter, tyger m. m.

Uti en föregående uppsats[1] hafva KLASON och förf. visat, att den jodometriska metoden till bestämning af små arsenikmängder gifvit goda resultat, då prof företagits å rena arseniklösningar. Vid närvaro af organiska ämnen, som vid oxidation kunna gifva upphof till icke flyktiga syror, har metoden däremot visat sig osäker, då dessa organiska ämnen eller deras sönderdelningsprodukter medföljt arseniken vid destillationen och sedermera influerat vid titreringen.

För undvikande af dessa svårigheter har metoden på flera sätt varierats. Så hafva försök gjorts att förnya destillationen af indunstningsresten, sedan densamma oxiderats[2]. Man skulle ju ock kunna vänta, att mindre kraftigt verkande oxidationsmedel än salpetersyra, exempelvis vätesuperoxid, skulle lämna de organiska beståndsdelarna orörda och blott öfverföra arseniktrikloriden till arseniksyra. Intetdera af försöken lämnade emellertid tillfredsställande resultat. Slutligen utfälldes arseniken enligt REINSCHS metod å rullar af kopparnät, hvarifrån den utlöstes med ammoniak och vätesuperoxid och därefter destillerades med saltsyra[3]. Ehuru detta försök endast omfattade rena arseniklösningar, erhöllos därvid i motsats till föregående försök något för låga värden, hvilket visade, att arseniken ej fullständigt utfällts.

[1] Bihang till K. Vet. Akad. Handl., Bd. 28, Afd. II. N:o 4.
[2] Jfr Svensk Kemisk Tidskrift 1903, n:o 2.
[3] » » » » » , » 1.

Digitized by Google

På grund af berörda brist hos den jodometriska metoden att i närvaro af organiska ämnen ej gifva fullt tillförlitliga resultat har följande titrimetriska metod till bestämmande af små arsenikmängder utarbetats, som, såvidt framgår af hittills gjorda försök, visat sig oberoende af närvaron af organiska ämnen.

Grundtanken i den nya metoden är det sedan gammalt kända förfarandet att reducera arseniksyra med svafvelsyrlighet samt att genom titrerad jodlösning sedan oxidera densamma.

Det föreliggande profvet underkastas alltså SCHNEIDER-destillation, hvarvid destillatet upptages i salpetersyra och därefter indunstas samt oxideras med permanganat till förstörande af möjligen medföljande organisk substans. Det så oxiderade profvet reduceras med svafvelsyrlighet. Öfverskottet af densamma aflägsnas, och den återstående arseniksyrligheten bestämmes kvantitativt genom titrering med jodlösning.

Här nedan lämnas redogörelse för metodens olika moment samt visas den grad af noggrannhet, hvarmed de kunna utföras.

Reduktion af ren arseniksyra med svafvelsyrlighetsvatten i närvaro af något svafvelsyra.

Reduktionen bör ske under uppvärmning, dock ej full vattenbadsvärme, emedan i sådant fall svafvelsyrligheten bortgår, innan den hunnit reducera. Lämpligast tyckes vara att hålla temperaturen c:a 60°—70°, tills svafvelsyrligheten i det närmaste bortgått, och sedan öka temperaturen till 100° och indrifva profvet för fullständigt afdrifvande af svafvelsyrligheten till så nära torrhet, som närvaron af svafvelsyran tillläter[1]. Reduktionsförfarandet med svafvelsyrlighet upprepas två gånger. Sedermera löses indunstningsresten i vatten, neutraliseras med bikarbonat samt titreras med $n/500$ jodlösning (1 kbcm.—0,075 mg. arsenik).

Svafvelsyran tillsättes dels för att underlätta själfva reduktionen och dels för att hindra lösningen af arseniksyrlighet att vid afdunstningen fullständigt intorka. För att pröfva, huruvida detta senare är fallet, gjordes följande försök (tab. I). Lösningar af arseniksyrlighet, försatta med svafvelsyra, indunstades å vattenbad samt titrerades därefter med jod.

---

[1] Denna indrifning är så mycket viktigare, när svafvelsyrlighetsvattnet blir gammalt, som svafvelsyrligheten med tiden tyckes bilda någon förening, som fortfarande inverkar på jod, men som är svårflyktigare än svafvelsyrligheten själf.

Digitized by Google

Tabell I.

N:r.	Tillsatt As_2O_3 lösn. kbcm.	Tillsatt H_2SO_4 30 % kbcm.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod kbcm.	Arsenik i mg. Tillsatt.	Funnen.	Diff.
1	10,0	1	10,05	0,750	0,748	— 0,002
2	10,0	1	10,00	0,750	0,744	— 0,006

Den för reduktion af en viss mängd arseniksyra behöfliga mängden svafvelsyrlighetsvatten beror naturligtvis på dettas halt af svafvelsyrlighet. I fall lösningen är mättad och arsenikmängden relativt ringa, kan det till och med vara nog med endast en behandling. I profven n:ris 4—6 (tab. II) har den indunstade lösningen af arseniksyra behandlats en gång med 3 kbcm. svafvelsyrlighetsvatten, hvaremot alla de öfriga profven behandlats 2 gånger med 5 kbcm. hvarje gång. Den tillsatta svafvelsyremängden utgjorde för samtliga prof 0,5 kbcm. 30-procentig syra.

Tabell II.

N:r.	Tillsatt As i mg.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod kbcm.	Funnen As i mg.	Differens.
1	0,054	0,62	0,046	— 0,008
2	0,398	5,80	0,397	+ 0,004
3	»	5,30	0,397	+ 0,004
4	0,570	7,30	0,547	— 0,023
5	»	7,54	0,565	— 0,005
6	»	7,65	0,573	+ 0,003
7	0,655	8,95	0,671	+ 0,016
8	»	9,00	0,675	+ 0,020
9	1,310	17,30	1,297	— 0,013
10	»	17,50	1,312	+ 0,002
11	1,674	22,15	1,661	— 0,013
12	»	22,20	1,665	— 0,009
13	1,710	22,95	1,721	+ 0,011
14	»	22,85	1,713	+ 0,003

Digitized by Google

Titreringen måste ske omedelbart efter reduktionen, ty annars erhållas för låga värden på grund af arseniksyrlighetens oxidation. Ett prof, som efter reduktionen fått stå 14 timmar olöst i öppen skål, gaf vid titreringen endast 0,720 mg. arsenik i stället för 1,674 mg.

Vid försök att ersätta svafvelsyrlighetsvattnet med neutralt natriumsulfit och svafvelsyra visade sig svårighet att så fullständigt sönderdela sulfitet, att icke rester af detsamma sedermera verkade störande vid titreringen, oaktadt stort öfverskott af syran användes och profven indunstades till nära torrhet; att införa salter i profvet torde ock vara olämpligt. Till försöken (tab. III) användes 20-procentig sulfitlösning och 30-procentig svafvelsyra. (6,7 kbcm. af sulfitlösningen motsvara ungefär 3 kbcm. mättad svafvelsyrlighetslösning.)

Tabell III.

N:r.	Na_2SO_3 kbcm.	H_2SO_4 kbcm.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod kbcm.
1	6,7	1,8	1,50
2	6,7	2,3	1,30
3	6,7	3,4	0,50
4	3,0	3,0	0,15
5	6,0	3,5	0,12
6	1,0	1,0	0,12

Jodens inverkan på reduktionsprodukterna af permanganat. försatt med svafvelsyrlighet.

Som reduktionsmedel till affärgande af permanganat användes till en början oxalsyra med godt resultat. För att förenkla förfarandet ersattes sedan oxalsyran med svafvelsyrlighet. Då emellertid möjligen den genom permanganatets inverkan på svafvelsyrligheten bildade ditionsyran kunde inverka vid jodtitreringen, måste detta förhållande undersökas. Häraf framgick, att visserligen ett par droppar af jodlösningen åtgingo, innan den blå färgen framträdde, men detta förhållande var oberoende af permanganatet och öfriga reagens, då

enbart vatten, försatt med stärkelse, fordrade samma jodmängd, innan indikationen framträdde.

Här bör äfven anmärkas, att indikationen håller sig i motsats till hvad fallet är, då permanganatet fått inverka på organisk substans. I detta senare fall är indikationen betydligt hastigare öfvergående. Detta synes dock stå i samband med huru pass grundlig den föregående oxidationen varit.

Graden af noggrannhet, som genom förut beskrifna operationer äfven vid närvaro af organisk substans kan uppnås, framgår af nedan omförmälda af professor C. Mörner utförda försök.

»Några försök med Köhlers (SO_2—) metod.

I. Ang. några *detaljer* vid utförandet.

1) Vid SO_2 — behandlingens »tidigare skede» värmdes:
 1:sta gången under $^3/_4$ tim. vid 55—65° (10 kbcm.).
 2:dra » » $^1/_2$ » » » (5 d:o).

2) SO_2-lösningen innehöll c:a 7 % SO_2.

3) I profven n:ris 5—13 fick slutliga resten stå 6 min. vid c:a 105° (toluolbad); i de 4 första profven blott vattenbadsintorkning.

4) Slutliga resten löstes i 15 kbcm. vatten; tillsats af 1 kbcm. 0,5 % stärkelseklister och 1 struken tesked bikarbonat.

5) Korrektion för reagensen 0,1 kbcm. *n*/500 jodlösning. (I profven n:ris 8—13 tillsats af 0,02 gr. drufsocker i hvarje prof samt *dubbla* mängden SO_3 och kamäleon jämte bikarbonat; för *dessa* prof var korrektionen 0,2 kbcm.)

II. *Resultat.*

N:r.	Tillsatt As mg.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod efter korrig. kbcm.	Funnen As mg.	Diff.
1	0,38	5,1	0,38	± 0,00
2	0,25	3,5	0,26	+ 0,01
3	0,14	2,0	0,15	+ 0,01
4	0,06	0,9	0,07	- 0,01
5	0,29	3,9	0,29	± 0,00

Digitized by Google

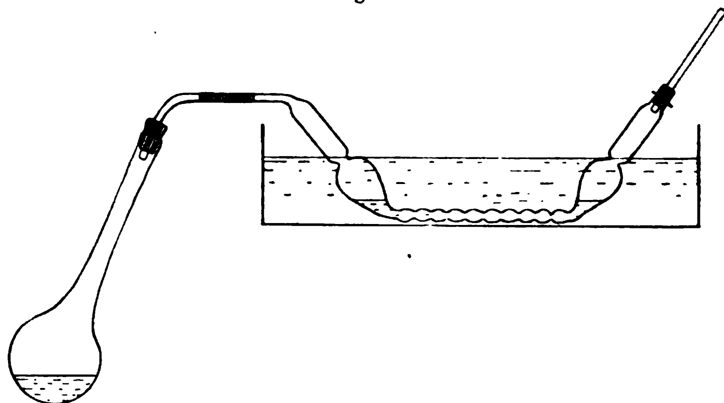
N:r.	Tillsatt As mg.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod efter korrig. kbcm.	Funnen As mg.	Diff.
6	0,19	2,6	0,19	± 0,00
7	0,10	1,4	0,10	± 0,00
8	0,38	4,9	0,37	— 0,01
9	0,25	3,3	0,25	± 0,00
10	0,14	1,9	0,14	± 0,00
11	0,06	0,9	0,07	+ 0,01
12	0,29	3,7	0,28	— 0,01
13	0,19	2,6	0,19	± 0,00

Uppsala 14/1 1904.

Carl Th. Mörner.»

Destillerade prof.

Fig. 1.



Apparat.

Långhalsad kolf (300 kbcm.) med gummipropp, knäböjdt glasrör, ligatur, kulrör (som ligger i en behållare med ständigt rinnande vatten). Kulröret är i motsatta ändan försedd med kork och smalt glasrör för att hindra stänk (fig. 1).

Reagens:

75 kbcm. saltsyra[1] eg. v. 1,19

2,5 gr. ferrosulfat.

[1] Vid destillation af större ullprof och andra ämnen, som lätt uppsuga saltsyran, måste syremängden ökas, ty annars uppstår lätt sugning strax i början af destillationen.

Digitized by Google

I förlaget:
20 kbcm. vatten,
5 kbcm. konc. salpetersyra.

I hvarje fall har anteckning gjorts öfver gången af destillationen såsom

1) när kolfhalsens öfversta del blifvit het[1],
2) tid för destillationen,
3) mängden öfverdestillerad vätska.

Destillationen bör bedrifvas så, att kolfhalsen blir het efter 3 à 4 min. Hela destillationen bör försiggå på 10 à 12 min., och under denna tid böra 30—35 kbcm. vätska öfverdestillera[2].

Kulröret tömmes i en porslinsskål och spolas med några kbcm. vatten.

Vätskan afdunstas å vattenbad eller luftbad vid 100°. (Skålen förses under första tiden med ett urglas till undvikande af förlust genom stänkning till följd af liflig gasutveckling. Urglaset renspolas och afdunstningen bedrifves till torrhet).

Härefter tillsättas 2 kbcm. 5 % permanganatlösning jämte 1 kbcm. 30 % svafvelsyra. Upphettas ånyo på vattenbad 10—15 minuter; i början med öfverlagdt urglas.

Därefter tillsättas ungefär 10 kbcm. mättad svafvelsyrlighetslösning samt värmes å vattenbad till c:a 60°—70°, tills svafvelsyrligheten i det närmaste bortgått, hvartill åtgår omkring $1/2$ timme, hvarefter temperaturen stegras till 100°, och indunstas till nära torrhet. Härefter tillsättas ytterligare 5 kbcm. svafvelsyrlighetsvatten samt förvärmes och indunstas som förut.

Resten löses i 15 kbcm. vatten och försättes med bikarbonat samt titreras.

I tabell IV hafva användts prof, försatta med *arseniksyra*, särskildt med tanke på att utröna ferrosulfatets reducerande inverkan på densamma.

Häraf framgår, att nyss nämnda mängd (2,5 gr.) ferrosulfat är tillräcklig för reduktion af åtminstone $1/4$ mg. arsenik i form af arseniksyra.

---

[1] Gaserna hafva då en temperatur af 80°—90°, hvarför destillationen vid denna tidpunkt kan sägas taga sin början.

[2] I den händelse att profvet vill skumma, måste upphettningen naturligtvis bedrifvas långsammare, hvilket dock medför, att ej all arsenik öfverdestillerar, äfven om destillationstiden utsträckes.

Digitized by Google

Tabell IV.

N:r.	Arsenik-fria material-prof[1].	$FeSO_4$	Destillationen.			Oxidationen.			Reduktionen.		För-brukad $\frac{n}{500}$ jod	Arsenik i mg.		
			Tid, efter hvilken kolfhalsen blifvit het	Destillations-tid	Öfver-dest. vätska	$KMnO_4$	H_2SO_4	$H_2C_2O_4$	1:sta tillsättn. af SO_2 vatten	2:dra tillsättn. af SO_2 vatten		Tillsatt.	Funnet.	Diff.
		gr.	min.	min.	kbcm.	kbcm.	kbcm.	kbcm.	kbcm.	kbcm.	kbcm.			
1	—	2,5	3½	11	36	—	—	—	10	5	0,38	—	} 0,034 (N:r 1–5)	
2	—	»	4	11	29	—	—	—	»	»	0,50	—		
3	närv.	»	4	11	36	2	1	—	»	»	0,45	—	0,034	—
4	»	»	3½	10	35	»	»	—	»	»	0,47	—		
5	»	»	4	13½	43	»	»	—	»	»	0,50	—		
6	—	10,0	3½	10	38	»	»	—	»	»	0,80	—	0,060	—
7	närv.	8,0	3	10	34	»	0,6	1	5	5	0,65	—	0,049	—
8	»	5,0	3½	11	35	»	»	»	»	»	5,92	0,392	[2] 0,401	+ 0,009
9	»	8 0	3	13	47	»	»	»	10	7	17,72	1,306	[3] 1,280	— 0,026
10	»	2,5	3½	10	45	»	»	»	5	5	3,80	0,261	[4] 0,250	— 0,011
11	»	»	3½	10	31	»	»	»	»	»	2,05	0,131	[4] 0,119	— 0,012
12	»	5,0	3½	10½	33	»	»	»	»	»	9,18	0,662	[2] 0,643	— 0,019

[1] Profven äro af samma natur som de i tab. V förekommande.
[2] Afdraget för reagenserna 0,048.
[3] » » » 0,049.
[4] » » » 0,034.

Digitized by Google

Undersökning af arsenikhaltiga materialprof, utlämnade af giftstadgekommittén, i ändamål att kontrollera metoden (tab. V).

Profven bestodo af 300 cm.[2] papper, hvaraf 200 fernissad och färgad tapet, samt 50 cm.[2] hvitt eller rödt ylletyg.

Tabell V.

Kommitténs prof.	Arsenik i milligram.		
	Tillsatt.	Funnet.	Differens.
N:r 268	0,14	0,12	— 0,02
» 342	0,10	0,07	— 0,03
» 300	0,00	0,01	+ 0,01
» 429	0,06	0,06	± 0,00
» 254	0,14	0,13	— 0,01
» 341	0,06	0,05	— 0,01
» 318	0,38	0,35	— 0,03
» 188	0,19	0,21	+ 0,02
» 408	0,29	0,26	— 0,03
» 601	0,25	0,22	— 0,03
» 413	0,19	0,18	— 0,01
» 435	0,38	0,34	— 0,04
» 223	0,29	0,26	— 0,03
» 159	0,25	0,21	— 0,04
		Medeltal af diff.	— 0,019

Till undvikande af det obehag, som är förbundet med indunstande af destillatet, hvarvid ju såväl nitrösa gaser som klor utvecklas, har försök gjorts att ersätta salpetersyran med andra oxidationsmedel, såsom vätesuperoxid och permanganat.

Först undersöktes vätesuperoxidens förmåga att oxidera arseniksyrlighet i neutral lösning, hvilket, som af tabellen VI visas, lämnade tillfredsställande resultat, prof n:ris 1—6. Däremot voro resultaten ej så noggranna, då samma mängd vätesuperoxid användes för oxidation af arseniksyrlighet i klorvätesur lösning, c:a 5 %-ig, prof n:ris 7—12. Tydligen oxideras arseniksyrligheten bättre än kloriden, särskildt då denna genom närvaro af stor mängd klorväteöfverskott, som fallet är efter destillationen, hindras att hydrolyseras. Dock synes

Digitized by Google

denna olägenhet häfvas genom användande af större mängd vätesuperoxid. Sedan profvet försatts med vätesuperoxid, upphettades det å vattenbad till torrhet samt slutligen i luftbad ett par timmar till c:a 110° för förstörande af öfverskottet af vätesuperoxid. Den erhållna arseniksyran bestämdes därefter enligt den jodometriska metoden. Den till oxidationen använda vätesuperoxiden har varit af MERCKS rena 30 %-iga utspädd till 3 %-ig.

Tabell VI.

N:r.	Använd H_2O_2 kbcm.	Arsenik i milligram.		
		Tillsatt.	Funnet.	Differens.
1	10	—	0,000	—
2	1	0,075	0,053	— 0,022
3	2	»	0,060	— 0,015
4	3	0,140	0,112	— 0,028
5	5	»	0,138	— 0,007
6	2	0,750	0,750	± 0,000
7	2	0,075	0,045	— 0,030
8	2	»	0,085	+ 0,010
9	3	»	0,075	± 0,000
10	5	0,140	0,105	— 0,035
11	5	»	0,091	— 0,049
12	2	0,750	0,668	— 0,082

För bedömande af oxidationsförmågan i starkt sur lösning gjordes följande jämförande undersökning mellan salpetersyra, vätesuperoxid och kaliumpermanganat (tab. VII). Till olika mängder af en arseniksyrlighetslösning sattes konc. saltsyra (eg. v. 1,19) samt oxidationsmedlet. Med undantag för prof n:ris 8 och 9 upphettades därefter på vattenbad till torrhet, hvarefter arseniken reducerades och titrerades med jod. Prof n:ris 8 och 9 behandlades på samma sätt endast med den skillnad, att upphettningen företogs först 1/2 timme efter det vätesuperoxiden tillsatts. Upphettar man åter omedelbart efter tillsatsen af vätesuperoxiden, blir resultatet sämre, hvarjämte en yttest liflig klorgasutveckling uppstår. Af försöken torde framgå, att man med fördel kan använda såväl vätesuperoxid

Digitized by Google

som kaliumpermanganat i stället för salpetersyra och därigenom väsentligt minska obehaget vid destillatets afdunstning.

Tabell VII.

N:r.	Tillsatt As_2O_3 lösn. kbcm	Tillsatt HCl kbcm.	Oxidationsmedel[1]. HNO_3 kbcm.	H_2O_2 kbcm.	$KMnO_4$ kbcm.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod kbcm.	Arsenik i milligram. Tillsatt.	Funnen[2].	Diff.
1	10	40	5	—	—	9,92	0,750	0,733	— 0,017
2	20	»	5	—	—	20,00	1,500	1,489	— 0,011
3	5	»	—	—	2	4,92	0,375	0,358	— 0,017
4	—	»	—	—	2	0,15	—	0.011	—
5	10	»	—	—	2	9,80	0.750	0,724	— 0,026
6	5	»	—	25	—	4,60	0,375	0,334	— 0,041
7	10	»	—	25	—	9,60	0,750	0,709	— 0,041
8	3	»	—	25	—	3,00	0,225	0,214	— 0,011
9	10	»	—	25	—	10,00	0,750	0,739	— 0,011

För arsenikens bestämmande torde i vissa fall vara fördelaktigt att först utfälla den såsom svafvelarsenik och därefter kvantitativt bestämma densamma. Särskildt för maltdrycker och andra på torrsubstans rika vätskor torde denna metod vara den lämpligaste. Bestämmandet af arsenikmängden i svafvelarsenik blef därför föremål för särskild undersökning. Af ren svafvelarsenik bereddes en svagt alkalisk lösning, hvaraf för undersökningen prof uttogos. Profven oxiderades med permanganat och svafvelsyra, reducerades och titrerades på förut angifvet sätt (tab. VIII).

Tabell VIII.

N:r.	Tillsatt As mg.	Förbrukad $\frac{n}{500}$ jod kbcm.	Funnen As mg.	Differens.
1	0,093	1,10	0,083	— 0,010
2	0,186	2,40	0,180	— 0,006
3	0,469	6,20	0,465	— 0,004
4	0,939	12,30	0,923	— 0,016

[1] Lösningarna af samma halt som förut.
[2] För reagenserna afdraget 0,011.

Digitized by Google

Vid bestämmande af en gräns för den arsenikhalt, som en vara bör få hafva för att vara i handeln tillåten, har man att öfverväga, å ena sidan, i hvad mån arseniken kan för hälsan vara menlig, och å den andra, i hvilken mån tekniken kan framställa möjligast arsenikfritt fabrikat. Hvad angår frågan om arsenikens skadlighetsgräns synas meningarna härutinnan vara delade — åtminstone föreligger från läkarnas sida ingen bestämd sådan gräns — beroende detta ej minst därpå att någon tillförlitlig kvantitativ bestämningsmetod, då det gäller små arsenikmängder, icke förr än på sista tiden förelegat. Hvad den andra synpunkten, teknikens möjligheter att framställa fabrikat med låg arsenikhalt, beträffar, förefaller det på grund af ABENII undersökningar, som om det vore förenadt med synnerliga svårigheter att erhålla vissa produkter med så låg arsenikhalt, som nuvarande stadga fordrar[1].

Abenius framkastar, på grund däraf att han vid gjorda försök å ullprof ej lyckats borttvätta arseniken, den förmodan, att arseniken i vissa fall skulle vara kemiskt bunden[2]. En sådan uppfattning synes dock föga sannolik. Riktigare tyckes vara att antaga, det ullens fetthalt hindrat uttvättningen af arseniken. För att få visshet härom företogs en serie prof, där ullen dels först extraherades med eter + alkohol för fettets aflägsnande och sedan tvättades med både sodalösning och tvållösning, och dels — i öfverensstämmelse med det förfarande, som i praktiken är brukligt — blott tvättades med tvållösning[3]. Resultatet visar, att vid detta förfaringssätt arseniken till största delen *kan* aflägsnas. Vid bestämmande af relativa mängden arsenik, som sålunda uttvättades, hafva lagts till grund de siffror, som erhållits å direkt från Abenius

Tabell IX.

Ull, ofärgad.	Profvets storlek gr.	Arsenik i milligram		
		enl. Mörners metod.[4]	enl. nya metoden.	Differens.
Prof N:r 1[5] från Abenius	5	0,40	0,41	+ 0,01
» » 3 » »	5	0,08	0,09	+ 0,01

[1] Svensk Kemisk Tidskrift 1900, n:o 4.
[2] » » » 1902, » »
[3] Abenius har vid sina tvättningsförsök användt dels ammoniak dels och sodalösning. Att tvättning med tvållösning visat gynsammare resultat torde bero på tvålens egenskap att emulsera fettet, hvilket gör att arseniken lättare utlöses.
[4] Upsala Läkareförenings Förhandlingar, Bd. VI, häft. 8, 1901.
[5] Abenii analysnummer äro här angifna.

Digitized by Google

erhållna ullprof. Tabellen IX omfattar försök dels med föreliggande metod och dels med den MÖRNERska, hvarvid de af Abenius erhållna siffrorna anförts[1]. Härvid framgår äfven, att dessa båda metoder gifva öfverensstämmande resultat.

Tvättning af arsenikhaltig ull[2].

1) 2,5 gr. af ull n:r 1 tvättades med tvållösning under ett dygn vid c:a 30° under omröring, hvarefter erhöllos 0,063 mg. arsenik; alltså voro ännu 31 % af arseniken kvar i ullen.
2) 2,5 gr. af samma ull extraherades först med eter + alkohol och tvättades sedan med 2-procentig sodalösning under 6 dygn med ombyte af lut 7 gånger; den så behandlade ullen höll ännu 0,041 mg. arsenik och efter ytterligare 5 dygns tvättning i skakapparat med 2-procentig sodalösning 0,035 mg. arsenik = 17 % af den ursprungliga mängden; efter ytterligare 2 dygns tvättning med tvållösning vid c:a 35° och omröring återstodo 0,020 mg. arsenik.
3) 5,0 gr. af ull n:r 3 tvättades med tvållösning under ett dygn vid c:a 30° under omröring, hvarvid erhöllos 0,034 mg. arsenik = 37 % af den ursprungliga mängden.

II. Kritisk undersökning af i Sverige gällande metod för undersökning af arsenikhalten i tapeter, tyger m. m.

Nära till hands ligger det antagandet (i enlighet med gängse uppfattning), att den arsenikmängd, som i spegeln erhålles, verkligen kvantitativt är densamma, som innehålles i profvet. För att kontrollera detta förhållande har arseniken utlösts ur spegeln och bestämts enligt den jodometriska metoden. Härvid hafva öfverraskande resultat erhållits. En serie speglar, framställda ur arseniksyra genom reduktion med soda och cyankalium, har innehållit maximum c:a 40 % af tillsatt arsenikmängd, där profvet varierat mellan 1,0—0,1 mg. (ser. I). Vid de mindre mängderna hafva relativt mindre mängder utvunnits, hvilket tyder på konstant förlust. I en annan serie, hvarvid utgicks från arseniksyrlighet, har maximum legat vid omkring 57 % vid ett prof fallande mellan gränserna 2—0,03 mg. (ser. II). I motsats mot 1:sta serien ligger detta

[1] Svensk Kemisk Tidskrift 1902, n:r 4.
[2] Enligt gällande stadga får ullgarn ej innehålla så mycket arsenik, att af 8 gr. ogenomskinlig spegel uppstår. Om denna spegel motsvarar 0,07 mg., kommer på 5 gr. ull 0,044 mg. arsenik och på 2,5 gr. 0,022 mg arsenik såsom närmast högsta gränsen för tillåten arsenikhalt.

Digitized by Google

maximum vid den lägsta arsenikmängden. För en tredje serie speglar[1], framställda ur svafvelarsenik, förlöper procenttalskurvan jämsides med den 1:sta seriens, men talen för svafvelarsenikprofven äro väsentligt lägre än för syreföreningarna. Detta beror sannolikt på, en att komplex cyankaliumsvafvel-arsenik-förening bildas, som är stabilare än möjligen bildad motsvarande syreförening.

En annan anledning till arsenikförlust torde vara den, att en del arsenik medföljer gasen vid reduktionen. Vid försök att inleda gasen i salpetersyra har dock denna efteråt befunnits arsenikfri; men detsamma har inträffat äfven vid försök att öfverdrifva hela spegeln i salpetersyra. Arseniken synes därför ej absorberas, utan medfölja gasen genom vätskan.

Som slutsats kan alltså framhållas, att enligt det gamla spegelförfarandet aldrig arseniken *fullständigt* erhålles i spegeln. Mängden är beroende — äfven för samma analytiker — på använd mängd substans. Olika analyticis resultat divergera om möjligt än mera. Att sålunda fästa stort afseende vid spegelns vittnesbörd är orimligt. Än orimligare synes vara att härpå grunda en kvantitativ bestämningsmetod genom spegelskalor och dylikt.

Resterna i reduktionsrören efter speglarnas framställning hafva undersökts på flera sätt.

1) Resten utlöstes med vatten och surgjordes med saltsyra,[2] hvarpå vätesvafla inleddes. Om någon af syreföreningarna förekommit i profvet, har fällning af svafvelarsenik erhållits, som i vissa fall motsvarar förlusten i spegeln; om svafvelarsenik förekommit däri, har ingen fällning erhållits. I senare fallet är arseniken tydligen hårdare bunden.

2) Resten utlöstes, indunstades och försattes med ny mängd soda och cyankalium, hvarvid svag spegel erhölls.

3) Resten utlöstes samt underkastades förnyad destillation, hvarvid mycket ringa del återfunnits.

Förhållandena ställa sig sannolikt betydligt gynnsammare med användande af det MARCHska profvet. I England har den till denna metod hörande tekniken i hög grad drifvits till sin fulländning. Man kan sålunda med full säkerhet konstatera närvaron af 0,0007 mg. arsenik. Här bortfaller

---

[1] Serierna I och III äro utförda af ingeniör E. NORLIN, serien II af dr C. SETTERBERG.

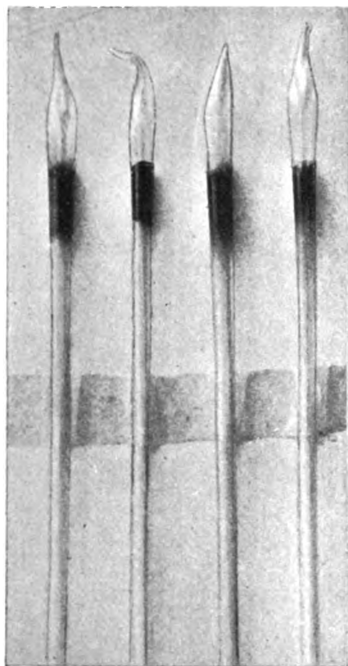
[2] Om As_2S_3-förening borde ju A_2S_3 redan vid surgörandet falla.

Digitized by Google

äfven den felkälla, som mest influerade på FRESENII-BABOS metod, nämligen resterna i sodan. Med hänsyn till nyssnämnda siffra torde äfven kunna antagas, att synnerligen obetydlig mängd arsenik medföljer gasströmmen. I stället för att jämföra den erhållna spegeln med en inom låga och trånga gränser uppgjord skala, som de engelska kemisterna göra, torde vara förmånligare att lösa spegeln och enligt förut omnämnda metod kvantitativt bestämma arseniken.

Fig. 2.

I. Speglar, framställda af As_2O_5.



N:ris 1. 2. 3. 4.

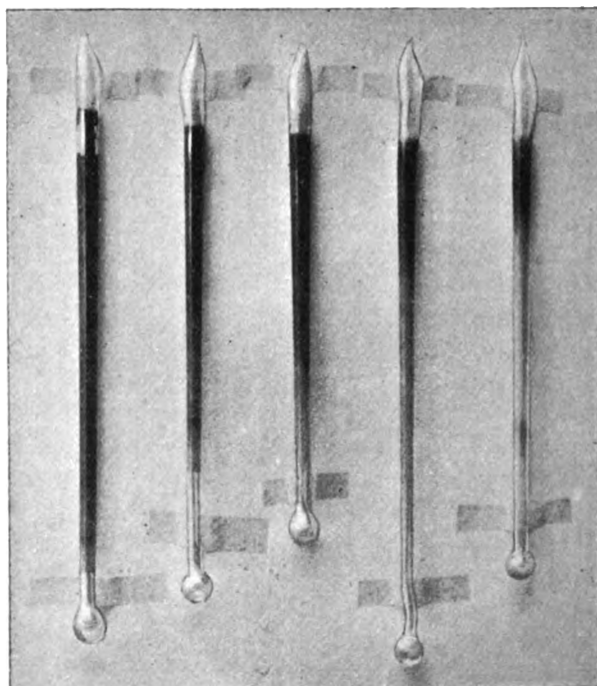
N:r	Arsenik i milligram, hvaraf spegeln framställts.	Arsenik i milligram, som spegeln innehöll.	Utvunnen mängd arsenik i spegeln i procent.
1	1,064	0,520	48,9
2	»	0,425	39,9
3	»	0,422	39,9
4	0,665	0,268	40,3
5	»	0,308	46,8
6	»	0,262	39,4
7	0,266	0,087	32,7

Digitized by Google

N:r	Arsenik i milligram, hvaraf spegeln framställts.	som spegeln innehöll.	Utvunnen mängd arsenik i spegeln i procent.
8	0,266	0,079	29,7
9	»	0,082	20,8
10	0,133	0,015	11,3
11	»	0,045	33,8
12	»	0,030	22,5

Fig. 3.

II. Speglar, framställda af As_2O_3.



N:ris 1. 2. 3. 4. 5.

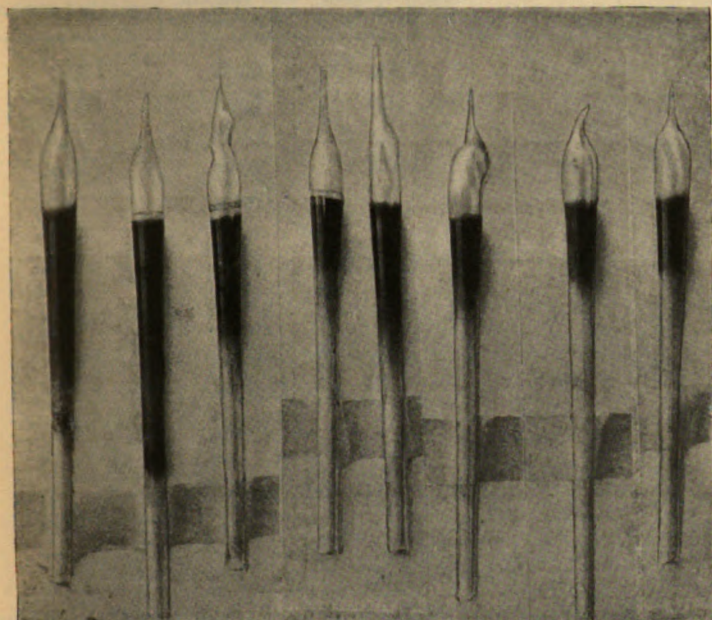
N:r	Arsenik i milligram, hvaraf spegeln framställts.	som spegeln innehöll.	Utvunnen mängd arsenik i spegeln i procent.
1	2,025	0,788	38,9
2	1,012	[1] 0,278	27,4
3	0,375	0,159	42,4
4	0,075	0,043	57,3
5	0,037	0,021	56,7

[1]) Titreringsvätskan från prof n:r 2 indunstades, destillerades med klorväte samt bestämdes efter den nya metoden, hvarvid 0,296 mg. arsenik erhöllos.

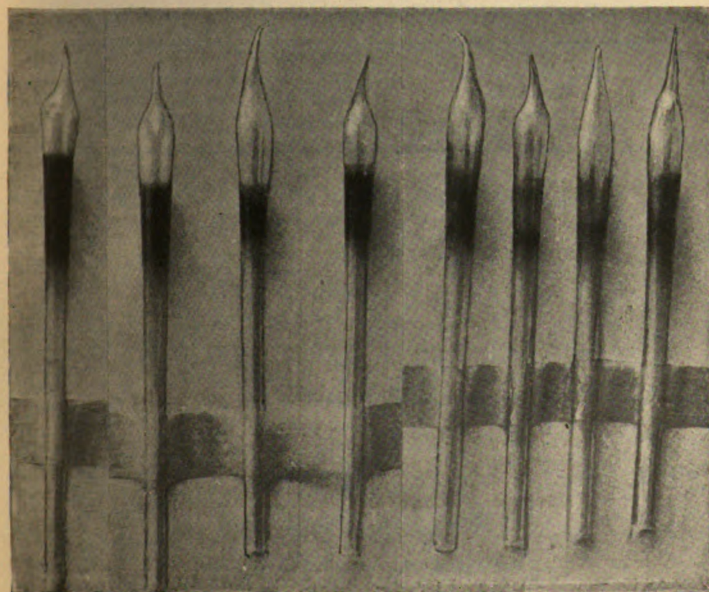
Digitized by Google

Fig. 4 och 5.

III. **Speglar, framställda af As_2S_3.**



N:ris 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8.



N:ris 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16.

Digitized by Google

N:r	Arsenik i milligram, hvaraf spegeln framställts.	som spegeln innehöll.	Återfunnen mängd arsenik i spegeln i procent.
1	0,939	0,298	31,7
2	»	0,291	31,0
3	»	0,186	19,8
4	0,469	0,070	14,9
5	»	0,122	26,0
6	»	0,084	17,9
7	0,235	0,046	19,5
8	»	0,049	20,8
9	»	0,031	13,2
10	0,094	0,015	15,9
11	»	0,015	15,9
12	»	0,015	15,9
13	0,047	—	—
14	»	—	—
15	»	—	—
16	»	—	—

Undersökning af speglar, framställda med olika mängder soda och cyankalium samt As_2O_3.

Samtliga prof utfördes med c:a 0,5 mg. arsenik.

Soda-cyankalium-blandning. Soda.	Cyankalium.	Använd mängd af blandningen.	Utvunnen mängd arsenik i spegeln i procent.	Medeltal af
0 delar	0,5 delar	0,5 gr.	29,7 %	3 prof
1 »	1 »	0,5 »	43,6 »	4 »
3 »	1 »	0,5 »	42,2 »	3 »
6 »	1 »	0,5 »	42,8 »	2 »
3 »	1 »	0,2 »	20,9 »	2 »
3 »	1 »	0,7 »	57,9 »	2 »

Tekniska Högskolan i februari 1904.

Tryckt den 15 april 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

Digitized by Google

INNEHÅLL.

Utgifvet den 22 april 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

L Soc 4321.42

The Academy

(Box on Shelf)



ARKIV

FÖR

KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI

UTGIFVET AF

K. SVENSKA VETENSKAPS-AKADEMIEN

BAND 1

HÄFTE 3—4



STOCKHOLM
P. A. NORSTEDT & SÖNER

BERLIN
R. 'IEDLÄNDER & SOHN
1 CARLSTRASSE

LONDON
WILLIAM WESLEY & SON
28 ESSEX STREET, STRAND

PARIS
PAUL KLINCKSIECK
3 RUE CORNEILLE

1904

Digitized by Google

Die Publikationen »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» sowie »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», von welchen bz. 59 und 28 Oktav-Bände erschienen sind, wurden mit dem Jahr 1902 eingestellt. An deren Stelle werden vier verschiedene Fachschriften und ein Jahrbuch von der Akademie herausgegeben, jene unter folgenden Namen:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Dagegen werden die »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», 4:o, noch wie vor und zwar nach dem bis jetzt befolgten Plane erscheinen.

The publication of »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» and »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», of which 59 and 28 octavo volumes respectively have been issued, will not be continued. A yearbook and four publications, dealing with special branches of science, will be published instead. These four publications are named:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

The »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», 4to, will continue to be issued on the same plan as hitherto.

A partir de l'année 1903 le »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» ainsi que le »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», dont 59 et 28 volumes ont été publiés, cesseront de paraître. Ces deux publications seront remplacées par quatre différents recueils spéciaux et par un annuaire. Les quatre recueils seront intitulés:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Les »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», ou Memoires in quarto, continueront à paraître comme par le passé.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Beiträge zur Konstitution der Platinbasen

von
PETER KLASON.

(Mitgeteilt am 13. April 1904.)

Teoretischer Teil.

Es fehlt nicht an Versuchen, den Bau der Metallammoniake zu erklären. Sie ruhen alle auf einem typischen Grund, denn die Auffassung, nach welcher sämtliche Ammoniakmoleküle zwischen dem Metall und dem negativen Komplex sitzen, ist nichts Anderes als die typischen Formeln von der Mitte des vorigen Jahrhunderts in Strukturformeln umgeschrieben, und die Koordinationslehre ist nur eine neue Typentheori. Während man bei den Kohlenstoffverbindungen längst von solchen artifiziellen Systemen abgekommen war, ist man bei den Metallammoniaken dabei stehen geblieben, und neue Vorschläge nach systematischen Prinzipien ähnlicher Art treten fortwährend hervor. Es scheint mir aber klar, dass, ebensowenig wie z. B. das Linné'sche Sexualsystem eine dauernde Bedeutung für die Kenntnis der Pflanzen haben kann, ebensowenig ein typisches System für die chemischen Verbindungen, und zwar aus denselben Gründen. Sie können systematisch bisweilen sehr viel Nutzen schaffen, aber sie sind nicht entwicklungsfähig. Sie können schöne Pflanzen sein, aber sie sind steril. Dennoch erhebt man den Anspruch, dass solche typischen Formeln nicht nur den inneren Bau der Verbindungen wiedergehen sollen, sondorn sogar auch eine Erklärung für die Natur der Wertig-

Digitized by Google

keit abgeben. In WERNER's System ist der Grad der elektrolytischen Dissociation das Fundament. Aus dieser Dissociation lehrnt man die Ionen kennen, aber wenn man noch dazu fordert, dass sie über den Bau dieser Ionen uns Kenntnis geben soll oder noch mehr über den Bau der Nichtelektrolyten, dann hat man nichts anderes erworben, als was man sich leicht durch einen Circulus in demonstrando verschaffen kann.

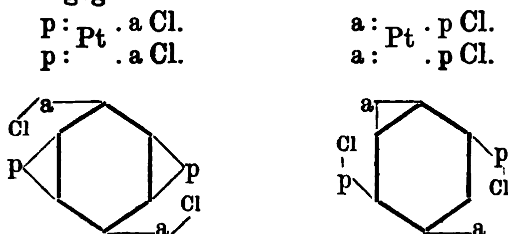
Will man daher die chemische Konstitution von additiven Verbindungen näher ergründen, so muss man, meiner Meinung nach, auf diesem Gebiete nach denselben Prinzipien vorwärts gehen wie bei den Kohlenstoffverbindungen. Dies ist allerdings nur bei wenigen Metallen möglich. Nur wenige, vor allen die Platinbasen, haben dazu die nötige Starrheit. Deswegen haben auch diese Basen eine hohe Bedeutung für die Erforschung der additiven Verbindungen, denn man hat grosse Veranlassung anzunehmen, dass die Sache wesentlich in derselben Weise bei anderen Metallen sich wiederholt.

In ein paar früheren Arbeiten[1] habe ich versucht, gestützt auf eingehende experimentelle Untersuchungen, den Bau der Platinbasen näher zu erforschen. Ebenso wie es bei den organischen Stickstoffverbindungen nötig war, Reaktionen auszufinden, durch welche deutlich angegeben wurde, wann Stickstoff under Kohlenstoff einander direkt binden oder nicht, war bei den Platinbasen eine Reaktion nötig, wodurch erwiesen werden konnte, wann das Hydroxyl oder bei den Salzen der entsprechende negative Komplex direkt an Platin oder an Stickstoff gebunden sei. Ich habe ein solches Reagens in den Mercaptanen gefunden. Die Reaktion ist nämlich reversibel, wenn der Thioalkylkomplex an Stickstoff gebunden ist, was nicht der Fall ist, wenn genannter Komplex beim Platin sitzt. Andererseits geben die Verhältnisse bei den gemischten additiven Platinverbindungen Anhaltspunkte für den Schluss, dass in den Platotetraammoniakverbindungen 2 Ammoniakkomplexe bei dem Platinatom anhydrisch, die zwei andern amphogen sitzen. Es wurde nämlich die Existenz von zwei isomeren Platodiammoniakditriäthylphosphinchlorüren nachgewiesen, während die entsprechenden Platodiammoniak-

[1] Bihang Vet. Akad. Handl. Bd 28 Afd. II n:r 6 och n:r 7. — Journ.-pr. Ch. 67 (1903) s. 1 und 41.

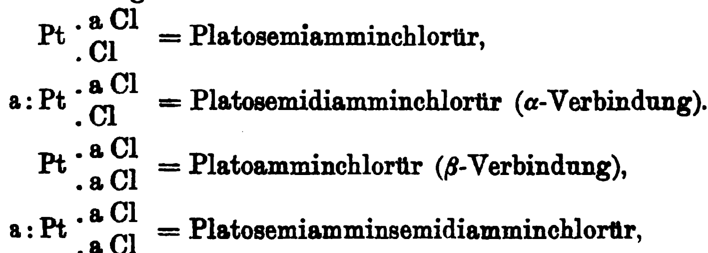
Digitized by Google

dipyridinchlorüre identisch sind. Wäre nun der Bau der Kationen $\begin{matrix}-\mathrm{ph}\cdot \\ -\mathrm{ph}\cdot\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a}- \\ \cdot\mathrm{a}-\end{matrix}$ und $\begin{matrix}-\mathrm{p}\cdot \\ -\mathrm{p}\cdot\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a}- \\ \cdot\mathrm{a}-\end{matrix}$ (ph = Triäthylphosphin, a = Ammoniak, p = Pyridin), so wäre keine Verschiedenkeit möglich, ist ihre Struktur aber $\begin{matrix}\mathrm{ph}: \\ \mathrm{ph}:\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a}- \\ \cdot\mathrm{a}-\end{matrix}$ und $\begin{matrix}\mathrm{p}: \\ \mathrm{p}:\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a}- \\ \cdot\mathrm{a}-\end{matrix}$, so lassen sich offenbar zwei damit isomere denken: $\begin{matrix}\mathrm{a}: \\ \mathrm{a}:\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{ph}- \\ \cdot\mathrm{ph}-\end{matrix}$ und $\begin{matrix}\mathrm{a}: \\ \mathrm{a}:\end{matrix}\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{p}- \\ \cdot\mathrm{p}-\end{matrix}$. Dass bei den Ammoniakpyridinverbindungen nur eine Form existiert, wurde durch Tautomerie erklärt. Durch die Annahme, dass die Anziehungspunkte des Platinatoms nach den Ecken des Hexaëders verteilt sind, wurde die Tautomerie geometrisch veranschaulicht. Die gegenseitige Lage kann nämlich dann durch eine reguläre sechseckige Figur schematisch angegeben werden:



Wie man sieht, ist die Lage der Atomen in beiden Verbindungen dieselbe, nur die Bindungen sind verschieden. Überhaupt werden durch Zuhülfenahme von der Tautomerie die chemischen Verhältnisse bei den gemischten additiven Platinverbindungen einfach und klar.

Indem ich auf die bezügliche Abhandlung verweise, möchte ich hier der Terminologie wegen nur die benutzen Namen und Formeln der verschiedenen Platoammoniakchlorüre wiedergeben:



$\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a\,Cl} \\ \cdot\mathrm{Cl}\end{matrix}$ = Platosemiamminchlorür,

$\mathrm{a:Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a\,Cl} \\ \cdot\mathrm{Cl}\end{matrix}$ = Platosemidiamminchlorür (α-Verbindung).

$\mathrm{Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a\,Cl} \\ \cdot\mathrm{a\,Cl}\end{matrix}$ = Platoamminchlorür (β-Verbindung),

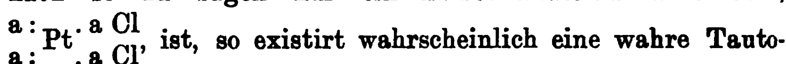
$\mathrm{a:Pt}\begin{matrix}\cdot\mathrm{a\,Cl} \\ \cdot\mathrm{a\,Cl}\end{matrix}$ = Platosemiamminsemidiamminchlorür,

Digitized by Google


$\begin{matrix} a: \\ a: \end{matrix} Pt \begin{matrix} \cdot a\,Cl \\ \cdot a\,Cl \end{matrix}$ = Platodiamminchlorür.

Die Versuche betreffend Isomerie und Tautomerie bei den gemischten additiven Platinverbindungen waren ausschliesslich bei den Tetraverbindungen ausgeführt. Es war daher nötig, diesbezügliche Versuche auch bei den Tri- und Diverbindungen auszuführen.

Meinen Untersuchungen zufolge sind die beiden Platodiammoniakchlorüre strukturisomer, und zwar repräsentiert die α-Verbindung die asymmetrische, die β-Verbindung die symmetrische Form. Da die α-Verbindung, $a:Pt \begin{matrix} \cdot a\,Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$, demnach so zu sagen nur ein halbes Platodiamminchlorür,


$\begin{matrix} a: \\ a: \end{matrix} Pt \begin{matrix} \cdot a\,Cl \\ \cdot a\,Cl \end{matrix}$, ist, so existirt wahrscheinlich eine wahre Tautomerie zwischen z. B. Platosemiamminpyridinchlorür, $a:Pt \begin{matrix} \cdot p\,Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$ und Platosemipyridiamminchlorür, $p:Pt \begin{matrix} \cdot a\,Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$, so dass scheinbar hier nur eine Verbindung vorliegt, welche aber mit Salzsäure sowohl Wasserstoffplatosemiamminchlorür, $\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \cdot Pt \begin{matrix} \cdot a\,Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$ wie Wasserstoffplatosemipyridinchlorür, $\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \cdot Pt \begin{matrix} \cdot p\,Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$, gibt. Ersetzen wir aber z. B. Ammoniak gegen Äthylsulfid (= s), so existieren möglicherweise beide Formen: Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür, $s:Pt \begin{matrix} \cdot p\,Cl \\ Cl \end{matrix}$, und Platosemipyridinäthylsulfidchlorür, $p:Pt \begin{matrix} \cdot s\,Cl \\ Cl \end{matrix}$, wozu noch kommt Platosemipyridinsemiaethylsulfinchlorür, $Pt \begin{matrix} \cdot p\,Cl \\ \cdot s\,Cl \end{matrix}$, also zwei α- und ein β-Verbindung, während von den entsprechenden Pyridinamminverbindungen nur zwei isomere existieren, eine α- und eine β-Verbindung.

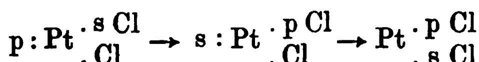
Es hat sich nun gezeigt, dass die Verhältnisse genau so sind wie oben angenommen. Lässt man auf Kaliumplatosemiamminchlorür, $\begin{matrix} K \\ Cl \end{matrix} \cdot Pt \begin{matrix} \cdot a\,Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$, Pyridin einwirken, so entsteht ein Diammin $p:Pt \begin{matrix} \cdot a\,Cl \\ \cdot Cl \end{matrix}$, welches sich chemisch und physi-

Digitized by Google

kalisch genau so verhält wie die Verbindung $a:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot p\,Cl}{\cdot Cl}$ die durch Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatosemipyridinchlorür, $\genfrac{}{}{0pt}{}{K}{Cl\,\cdot}Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot p\,Cl}{Cl}$, entsteht. Beide sind α-Verbindungen, denn durch Salzsäure erhält man, genau wie die Tautomerie fordert, sowohl Ammoniumplatosemipyridinchlorür, $\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_4\,\cdot}{Cl\,\cdot}Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot p\,Cl}{\cdot Cl}$, wie Pyridiniumplatosemiamminchlorür, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_5H_6N\,\cdot}{Cl\,\cdot}Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot a\,Cl}{\cdot Cl}$. Ersetzen wir aber das Ammoniak gegen Äthylsulfid, kommen ganz andere Tatsachen hervor. Lassen wir zunächst Äthylsulfid auf Kaliumplatosemipyridinchlorür einwirken, so entsteht Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür, $s:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot p\,Cl}{Cl}$. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird die Verbindung primär in Platosemidipyridinchlorür und Platosemidisulfinchlorür übergeführt, eine Reaktion, die vielfach bei intermediären Verbindungen vorkommt, und wodurch sie sich als α-Verbindung kennzeichnet. Sekundär wird die erste Verbindung in Pyridiniumplatosemipyridinchlorür übergeführt, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_5H_6N\,\cdot}{Cl\,\cdot}Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot p\,Cl}{\cdot Cl}$. An sich ist die Verbindung aber bei dem Schmelzpunkt 160° beständig. Lassen wir darnach Pyridin auf Platosemiäthylsulfinchlorür, $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot s\,Cl}{Cl}$, einwirken, so entsteht Platosemipyridinäthylsulfinchlorür, $p:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot s\,Cl}{\cdot Cl}$, welches ganz andere Eigenschaften hat. Während die letzte Verbindung physikalisch sehr an das entsprechende Platodiäthylsulfinchlorür, $s:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot s\,Cl}{\cdot Cl}$, erinnert — sie haben fast denselben Schmelzpunkt und sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse — ist die erste mehr dem Platodipyridinchlorür, $p:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot p\,Cl}{Cl}$, ähnlich. Wird aber Platosemipyridinäthylsulfinchlorür eine kurze Zeit auf 100° erhitzt, geht es quantitativ in das isomere Platosemiäthylsulfinpyridinchlorür über. Die letzte Verbindung repräsentiert somit die bevorzugtere Lage. Schliesslich kann die Verbindung $s:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot p\,Cl}{\cdot Cl}$ in $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot p\,Cl}{\cdot s\,Cl}$

Digitized by Google

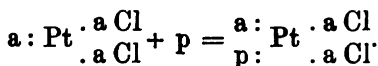
übergeführt werden. Schon BLOMSTRAND hat gezeigt, dass von den Platodiäthylsulfinsulfaten oder Nitraten nur eine Form existiert und zwar die β-Form. Es war nun wahrscheinlich, dass die Verbindung $s:Pt\begin{matrix}\cdot p\,Cl\\ \cdot Cl\end{matrix}$ sich ebenso verhalten sollte, so dass, wenn wir sie z. B. erst in ein Nitrat und dieses dann wieder in ein Chlorid überführen, dieses Chlorid dann die dritte isomere Form Platosemipyridinsemiäthylsulfinchlorür, $Pt\begin{matrix}\cdot p\,Cl\\ \cdot s\,Cl\end{matrix}$, darstellt. Genau so verhält es sich auch. Dieses Chlorid ist sehr beständig, wird sehr wenig von Salzsäure bei 100° angegriffen, hat einen höheren Schmelzpunkt als die isomeren und wie alle β-Choride eine viel hellere Farbe. Die Isomerisation geht somit nach volgenden Schema:



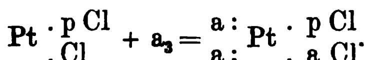
$$p:Pt\begin{matrix}\cdot s\,Cl\\ \cdot Cl\end{matrix} \rightarrow s:Pt\begin{matrix}\cdot p\,Cl\\ \cdot Cl\end{matrix} \rightarrow Pt\begin{matrix}\cdot p\,Cl\\ \cdot s\,Cl\end{matrix}$$

Früher ist gezeigt worden, dass in dem α-Platodiammoniakchlorür das eine Chloratom beim Platin, das andere beim Stickstoff sitzt. Durch die hier erwähnten Tatsachen ist noch ein Beweis dafür gegeben, denn ich habe zwei isomere α-Verbindungen dargestellt, was ohne Asymmetrie unmöglich wäre. Auch finden wir, dass die WERNER'sche Annahme, welche nur zwei nicht strukturverschiedene Formen zugibt, zu eng ist. Umgekehrt spricht alles für den symmetrischen Bau des β-Platodiammoniakchlorürs, denn sowohl von β-Platoammoniakpyridinchlorür wie von β-Platopyridinäthylsulfinchlorür ist nur eine Form bekannt, und in β-Platodiammoniakchlorür sind beide Chloratome an Stickstoff gebunden, wie ich früher gezeigt habe.

Nach JÖRGENSEN entsteht eine und dieselbe Verbindung sowohl durch Behandlung von Platotriammoniakchlorür mit Pyridin wie von Platosemipyridinchlorür mit Ammoniak. Eigentlich sollten dabei zwei verschiedene Verbindungen entstehen:



$$a:Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix} + p = \begin{matrix}a:\\ p:\end{matrix}Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}.$$



$$Pt\begin{matrix}\cdot p\,Cl\\ \cdot Cl\end{matrix} + a_3 = \begin{matrix}a:\\ a:\end{matrix}Pt\begin{matrix}\cdot p\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}.$$

Digitized by Google

Die Verbindung reagiert aber gleichzeitig nach beiden Formen, d. h. verliert durch geeignete Behandlung mit Säuren sowohl a + p wie a + a und gibt somit sowohl $Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$ wie $Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,p\,Cl}{.\,a\,Cl}$, wodurch die Tautomerie deutlich zu erkennen ist.

Wie ist es nun, wenn drei Ammoniake und ein Sulfid vorhanden sind? Ich habe schon früher eine solche Verbindung beschrieben: Platosemidiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $\genfrac{}{}{0pt}{}{a:}{s:} Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$. Ein damit isomeres Platosemidiamminsemiammoniakäthylsulfinchlorür, $\genfrac{}{}{0pt}{}{a:}{a:} Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,s\,Cl}$, sollte nach der Formel $Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,s\,Cl}{.\,Cl} + a_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{a:}{a:} Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,s\,Cl}{.\,a\,Cl}$ entstehen. Man erhält aber ein mit dem ersten identisches. Eine wahre Tautomerie liegt doch hier nicht vor, denn beide Verbindungen reagieren nur wie $\genfrac{}{}{0pt}{}{a:}{s:} Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$ (sie geben mit Jodkalium ausschliesslich $Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,J}{.\,a\,J}$ und mit Mercaptanen nur $Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,s\,R}{.\,a\,s\,R}$). Die eine von den desmotropen Formen geht somit schon bei gewöhnlicher Temperatur in die andere über.

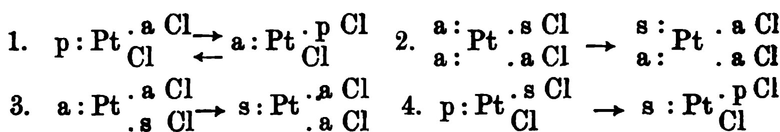
Bei den Triamminverbindungen ist die Tautomerie schwieriger zu zeigen, da keine solche durch einfache Synthese erhalten werden kann. Wird aber in den Triamminen ein Mol. Ammoniak gegen Äthylsulfid ersetzt, so existieren zwei isomere Verbindungen: Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $s : Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$, und Platosemiäthylsulfinsemidiamminchlorür, $a : Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,s\,Cl}$. Die erste habe ich schon früher durch Wegnahme von 1 Mol. Ammoniak aus $\genfrac{}{}{0pt}{}{a:}{s:} Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$ dargestellt.[1] Die Verbindung verliert leicht Äthylsulfid und geht in $Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$ über. Umgekehrt darf man erwarten, dass $Pt \genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$ unter geeigneten Bedingungen Äthylsulfid auf-

[1] Loc. cit. s. 34.

Digitized by Google

nehme und in $s:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$ übergeht. So ist auch in der Tat der Fall. Andererseits ist zu erwarten, dass $a:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,Cl}$ durch Behandlung mit Äthylsulfid in $a:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,s\,Cl}$ übergehe. Auch dieses trifft zu. Wird ihre Lösung einige Zeit bei etwa 40° erhitzt, geht sie in das isomere $s:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,a\,Cl}$ über.

Wir haben somit kürzlich folgende Umwandlungen:



Die erste stellt eine wahre Tautomerie dar, denn immer sind beide Formen gleichzeitig vorhanden, die zweite ist eine einseitige Desmotropie, bei der also nur die eine von den beiden Formen existenzfähig ist, die dritte und vierte repräsentiren Umlagerungen, die nur bei höherer Temperatur vor sich gehen; hier sind also beide Formen existenzfähig.

Experimenteller Teil.

1. *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatosemiamminchlorür*, $\genfrac{}{}{0pt}{}{K\,.}{Cl\,.}Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,Cl}$.

Wie ich früher gezeigt habe, entsteht immer in kleiner Menge Platosemiamminchlorür, $Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,Cl}$, bei der Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatinchlorür in wässriger Lösung. Es wird daraus deutlich, dass diese Verbindung das erste Produkt hierbei ist, und dass das α-Platodiammoniakchlorür, $a:Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{.\,a\,Cl}{.\,Cl}$, eigentlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumplatosemiamminchlorür entstanden ist. Ein direkter Versuch zeigte auch, dass Kaliumplatosemiamminchlorür in kalter wässriger Lösung durch Zusatz von 1 Mol. NH_3 in α-Platodiammoniakchlorür übergeht.[1]

[1] Dieselbe Beobachtung hat schon COSSA getan. Ber. Chem. Ges. 1890, S. 2508.

Digitized by Google

Das erhaltene Chlorür gab bei der Analyse 65,06 % Pt; ber.: 65,00 %. Die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur war 1 T. in 390 T. Wasser.

2. *Über die Einwirkung von Pyridin auf Kaliumplatosemiamminchlorür. Darstellung von α-Platopyridinamminchlorür.* 40 g des Salzes werden in 600 cc Wasser gelöst. Sobald die Lösung auf etwa 10° abgekühlt worden ist, wird 1 Mol. Pyridin in 100 cc Wasser zugesetzt. Es fängt sogleich die Bildung eines Niederschlages an. Dieser ist aber zu unrein, um auf die gesuchte Verbindung verarbeitet zu werden. Erst was sich des Tags nacher und bei der bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommenen Konzentration als körnige Masse absetzt, wird dazu benutzt. Das aus der Lösung zuletzt abgesetzte ist auch zu unrein. Die mittlere Fraktion also, welche aus einem gelben, sandigen Pulver besteht, wird nun fein gepulvert und mit kaltem Wasser wiederholt ausgeschüttelt, bis die Löslichkeit bei gewöhnlicher Temperatur auf 1 T. in etwa 200 T. Wasser gestiegen ist. Zuletzt wird aus lauwarmem Wasser umkristallisiert, wobei das schwerlöslichste beseitigt wird. Die Ausbeute reduziert sich in dieser Weise auf wenige Gramme.

Die Verbindung kristallisiert in deutlichen, gelben Prismen. 1 T. löst sich in 240 T. Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

0,2225 g Sbst: 0,1195 g Pt — 0,278 g Sbst: 17,8 cc N bei 15° und 762 mm.

$PtC_5H_8N_2Cl_2$ Ber. Pt 53,86, N 7,74.
Gef. » 53,70, » 7,70.

1,82 g vom Salz wurden mit etwa 75 cc n Salzsäure 12 St. auf 100° in zugeschmelzenem Rohr erhitzt. Es blieb 0,2 g zurück, welches von Salzsäure nicht mehr angegriffen wurde, und aus der isomeren Verbindung $Pt{\cdot aCl \atop \cdot pCl}$ bestand, welche durch Umlagerung entstanden war. Die Lösung wurde nach Konzentration mit Platotetraammoniakchlorür versetzt. Der dabei entstandene Niederschlag wurde in heissem Wasser gelöst, da etwas grünes Salz von Magnus zurückblieb. Aus der Lösung kristallisierte ein Gemisch von etwa 2 Mol. $Pta_4Cl_2 + 2\,PtaCl_2$ und 1 Mol. $Pta_4Cl_2 + 2\,PtpCl_2$. Pt =

Digitized by Google

62,36 %. Da das grüne Salz von Magnus durch Bildung von H_2PtCl_4 aus $HPtaCl_3$ bedingt wurde, kann angenommen werden, dass primär $HPtaCl_3$ und $HPtpCl_3$ zu etwa gleichen Molekülzahlen bei der Einwirkung von Salzsäure entstehen.

3. *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Kaliumsemipyridinchlorür. Darstellung von α-Platoammoniakpyridinchlorür.*

Der Versuch wurde genau so ausgeführt wie der vorige. Ein Niederschlag entsteht aber hier nur sehr allmählich. Auch hier wird der in den ersten 12 St. entstandene Niederschlag, der, der Analyse nach, wahrscheinlich kein oder doch wenig Ammoniak enthält, beseitigt. Mit dem darauf folgenden Kristallisationsprodukt wird genau so wie früher angegeben verfahren. In Löslichkeit, Kristallisation und dem Verhalten zur Salzsäure gleichen die Verbindungen einander völlig.

0,9435 g. Sbst: 0,5055 g. Pt.

$PtC_5H_8N_2Cl_2$ Ber. 53,86 %. Gef. 53,57 %.

Das durch Einwirkung von Salzsäure entstandene Platosemiamminchlorür gab mit Platotetraammoniakchlorür ein Doppelsalz mit Pt — 62,22 %.

4. *Über die Einwirkung von Pyridin auf Platosemiäthylsulfinchlorür,* $Pt\cdot{}^{s\,Cl}_{Cl}$. *Herstellung von Platosemipyridinäthylsulfinchlorür,* $p:Pt\cdot{}^{s\,Cl}_{Cl}$.

50 g von dieser Verbindung werden mit etwa 400 g Wasser übergossen und 1 Mol. Pyridin zugesetzt. Hierauf wird wenigstens 24 St. geschüttelt oder bis der Pyridingeruch fort verschwunden ist. Man filtriert, wonach der bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Rückstand mit Chloroform extrahiert wird. Nachdem das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet ist, wird aus lauwarmem Methylalkohol umkristallisiert. Nach jeder Umkristallisation wird mit kaltem Methylalkohol gewaschen, bis der Schmelzpunkt auf 96° gestiegen ist.

0,4081 g Sbst: 0,1818 g Pt, 0,2195 g $BaSO_4$—0,3316 g Sbst: 0,1481 g Pt, 0,221 g AgCl, 0,1845 g $BaSO_4$.

Pt $C_9H_{15}SNCl_2$	Ber.	Pt 44,82	S 7,34	Cl. 16,3[illegible]
	Gef.	» 44,67—44,66	» 7,38—7,64	» 16,49.

Digitized by Google

Die Verbindung gleicht im äussern sehr dem α-Platodiäthylsulfinchlorür, ist aber viel leichter löslich in Alkohol als dieses. Was diese Verbindung besonders karakterisiert, ist, dass sie schon bei ihrem Schmelzpunkt allmälich in die folgende übergeht. Die eigentümliche Erscheinung tritt derart hervor, dass die Verbindung erst vollständig und klar bei 97° schmilzt, hält man sie aber eine kurze Zeit bei dieser Temperatur, fängt sie an, sich zu trüben und wird allmählich fest und smilzt nun erst bei 160°. Die Ausbeute ist weniger gut. Es bildet sich nämlich auch gemischte Pyridinsulfinverbindungen, die in Wasser löslich sind. Auch das in Chloroform unlösliche enthält gemischte Verbindungen. Rein habe ich aber diese Verbindungen nicht erhalten.

5. *Über die Einwirkung von Äthylsulfid auf Kaliumplatosemipyridinchlorür. Darstellung von Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür*, $s:Pt{\cdot p\,Cl \atop Cl}$.

50 g vom Salz werden in 600 cc Wasser gelöst, etwas Alkohol zugesetzt und darauf 1 Mol. Äthylsulfid. Allmählich bildet sich eine gelbe körnige Kristallkruste auf dem Glas. Diese wird zerrieben und mit kaltem Chloroform ausgelaugt, welches etwas α-Platodiäthylsulfinchlorür löst. Die Verbindung ist nun analysenrein. Sie ist in allen gewöhnlichen Lösungsmittel so schwerlöslich, dass sie nicht mit Vorteil umkristallisiert werden kann. Bei 160° schmilzt die Verbindung ohne Zersetzung.

0,3424 g : 0,1535 g Pt, 0,1805 g $BaSO_4$, 0,237 g AgCl.
Pt $C_9H_{15}SNCl_2$ Ber. Pt 44,83, S 7,34, Cl. 16,33.
Gef. » 44,83, » 7,24, » 16,66.

0,638 g vom Salz wurden mit 15 cc n Salzsäure 12 St. im zugeschmelzenen Rohr bei 100° erhitzt. Aus dem Rückstand wurden 0,247 g. Pt s_2Cl_2 mit $CHCl_3$ extrahiert. Die Lösung enthielt Wasserstoffplatinchlorür, $HPtpCl_3$, entstanden durch die Einwirkung der Säure auf primär gebildetes Platosemipyridinchlorür, $p:Pt{\cdot p\,Cl \atop Cl}$, und gab mit Platotetraammoniakchlorür das Doppelsalz $Pta_4Cl_2 + 2\,PtpCl_2$.

Digitized by Google

6. *Darstellung von Platosemipyridinsemiäthylsulfinchlorür*, $Pt\begin{matrix}\cdot p\ Cl \\ \cdot s\ Cl\end{matrix}$.

Die vorige Verbindung wird mit Wasser und 2 Mol. Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt bis zu völliger Umsetzung. Zum Filtrat wird eine Salmiaklösung zugesetzt, da die gesuchte Verbindung allmählich auskristallisiert. Die Verbindung ist sehr schwerlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und kristallisiert aus siedendem Alkohol oder Chloroform in fast farblosen Nadeln. Um sie vällig von der isomeren zu reinigen, wird sie einige Stunden mit n-Salzsäure bei 100° erhitzt und darauf mit Chloroform gewaschen. Sie schmilzt bei 165° unter Zersetzung und wird bei 100° von Salzsäure sehr wenig angegriffen.

0,3149 g Sbst: 0,1403. g Pt — 0,3267 g Sbst: 0,1460 g Pt, 0,209 g AgCl, 0,1725 g $BaSO_4$.

$PtC_9H_{15}SNCl_2$ Ber. Pt 44,83, S 7,34, Cl. 16,33.
Gef. » 44,55—44,69, » 7,22, » 15,82.

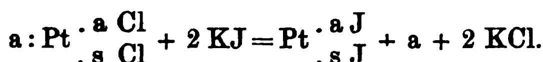
7. *Über die Einwirkung von Pyridin auf α- und β-Platoäthylsulfinchlorür.*

10 g von jedem Chlorür wurden in etwa 100 cc Chloroform gelöst und 1 Mol. Pyridin zugesetzt. Die Lösungen wurden nach Verlauf von etwa 14 Tagen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Rückstand wurde mit kaltem Alkohol geschüttelt. Es blieb ein gelbweisses Pulver zurück, das gereinigt bei 160° schmolz und aus Platosemiäthylsulfidpyridinchlorür, p : $Pt\begin{matrix}\cdot p\ Cl \\ Cl\end{matrix}$, bestand (gef. 44,78 % Pt, ber.: 44,83 %). Die alkoholische Lösung wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet und der Rückstand durch Kristallisationen und Waschungen mit Methylalkohol gereinigt, bis der Sehmelzpunkt 97° erreicht war. Die Verbinduug ist Platosemipyridinäthylsulfinchlorür, p : $Pt\begin{matrix}\cdot s\ Cl \\ \cdot Cl\end{matrix}$. Bei 100° ging es in das isomere bei 160° schmelzend über. Es wurde von der niedriger schmelzenden Verbindung in beiden Fällen viel mehr als von der höher schmelzenden erhalten. Die Verbindungen lassen sich in dieser Weise am bequemsten darstellen.

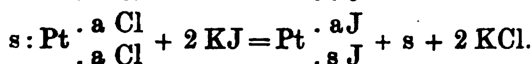
Digitized by Google

8. *Über die Einwirkung von Äthylsulfid auf α-Platodiammoniakchlorür. Darstellung von Platosemiäthylsulfinsemidiamminchlorür*, $a : Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot s\,Cl\end{matrix}$.

10 g wurden mit 100 cc Wasser, etwas Alkohol und 1 Mol. Äthylsulfid versetzt, wonach mehrere Tage geschüttelt wurde. Das Chlorid ging allmählich, aber doch nicht vollständig, in Lösung über. Die Lösung wurde nun bei gewöhnlicher Temperatur konzentriert. Das Salz konnte aber nicht in kristallnischer Form erhalten werden, auch nicht durch Zusatz von Alkohol und Äther. Lässt man aber die Lösung einige Zeit bei 40—50° stehen, geht das zuerst entstandene Platosemiäthylsulfinsemidiamminchlorür, $a : Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot s\,Cl\end{matrix}$, teilweise in das isomere Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $s : Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$, über. Dieser kann durch Alkohol und Äther als Kristallmasse ausgefällt werden. Es zeigt genau die karakterischen Eigenschaften, die ich früher für dieses Salz angegeben habe. Mit Jodkalium reagieren die isomeren Verbindungen wie folgt:



$$a : Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot s\,Cl\end{matrix} + 2\,KJ = Pt\begin{matrix}\cdot a\,J\\ \cdot s\,J\end{matrix} + a + 2\,KCl.$$



$$s : Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix} + 2\,KJ = Pt\begin{matrix}\cdot a\,J\\ \cdot s\,J\end{matrix} + s + 2\,KCl.$$

$Pt\begin{matrix}\cdot a\,J\\ s\,J\end{matrix}$, ber. Pt 35,06 %, gef. 34,49 %.

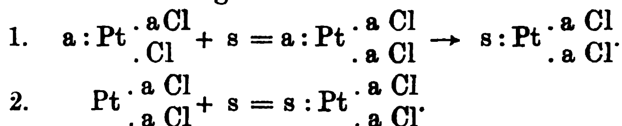
9. *Über die Einwirkung von Äthylsulfid auf β-Platodiammoniakchlorür. Darstellung von Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür*, $s : Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$.

10 g des Salzes wurden mit 100 cc Wasser, etwas Alkohol und 1 Mol. Äthylsulfid längere Zeit geschüttelt. Das β-Chlorür löst sich dabei etwas leichter als das α-Chlorür. Nach Konzentration bei gewöhnlicher Temperatur wurde durch Zusatz von Alkohol und Äther das Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $s : Pt\begin{matrix}\cdot a\,Cl\\ \cdot a\,Cl\end{matrix}$, als Kristallmasse erhalten. Wie ich schon früher angegeben habe[1], zerfällt die-

[1] Journ.-pr. Ch. 67 (1903) S. 33.

Digitized by Google

ses Salz leicht in Äthylsulfid und β-Platodiamminchlorür. Wir haben somit folgende Reaktion:



$$1.\quad a:Pt\begin{matrix}.\,aCl\\ .\,Cl\end{matrix} + s = a:Pt\begin{matrix}.\,a\,Cl\\ .\,a\,Cl\end{matrix} \rightarrow s:Pt\begin{matrix}.\,a\,Cl\\ .\,a\,Cl\end{matrix}.$$

$$2.\quad Pt\begin{matrix}.\,a\,Cl\\ .\,a\,Cl\end{matrix} + s = s:Pt\begin{matrix}.\,a\,Cl\\ .\,a\,Cl\end{matrix}.$$

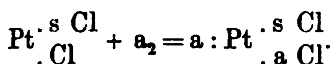
10. *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Platosemiäthylsulfinchlorür.*

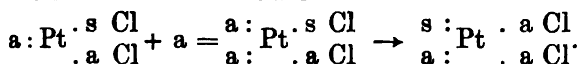
5,334 g $Pt\begin{matrix}.\,s\,Cl\\ .\,Cl\end{matrix}$ wurden mit 10 cc Wasser und 1 Mol. Ammoniak versetzt. Nach dem einige Stunden lang dauernden Schütteln war das Ammoniak gebunden. Das rückständige $Pt\begin{matrix}.\,s\,Cl\\ .\,Cl\end{matrix}$ wog 2,55 g. Es war also ein Salz Pta_2sCl_2 in Lösung gegangen. Da dieses Salz nach Konzentration nicht zur Kristallisation durch Zusatz von Alkohol und Äther gebracht werden konnte, ist es das früher erwähnte Platosemiäthylsulfidsemidiamminchlorür, $a:Pt\begin{matrix}.\,a\,Cl\\ .\,s\,Cl\end{matrix}$, was auch bestätigt werden konnte durch teilweise Überführung in die isomere Verbindung, Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $s:Pt\begin{matrix}.\,a\,Cl\\ .\,a\,Cl\end{matrix}$.

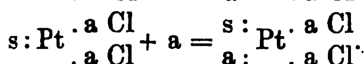
Wird Platosemiäthylsulfidchlorür, $Pt\begin{matrix}.\,s\,Cl\\ .\,Cl\end{matrix}$, mit 3 Mol. Ammoniak, oder Platosemiäthylsulfidsemidiamminchlorür, $a:Pt\begin{matrix}.\,a\,Cl\\ .\,s\,Cl\end{matrix}$, und Platosemiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $s:Pt\begin{matrix}.\,aCl\\ .\,aCl\end{matrix}$, jedes mit 1 Mol. Ammoniak behandelt, so erhält man ein und dasselbe Salz: Platosemidiamminsemiäthylsulfidamminchlorür, $\begin{matrix}a:\\ s:\end{matrix}Pt\begin{matrix}.\,a\,Cl\\ .\,a\,Cl\end{matrix} + H_2O$, welches ich früher beschrieben habe.[1] Da nun $a:Pt\begin{matrix}.\,a\,Cl\\ .\,s\,Cl\end{matrix}$ primär $\begin{matrix}a:\\ a:\end{matrix}Pt\begin{matrix}.\,a\,Cl\\ .\,s\,Cl\end{matrix}$ geben muss, geht folglich die letzte Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur in die erste über. Man hat somit folgende Reaktionen:

[1] Bihang Vet. akad. Handl., Bd 28, afd. II, n:r 6. Journ. pr. Ch. 67 (1903), S. 39.

Digitized by Google







11. *Über die Zusammensetzung von Platosemidiammin-semidipyridinchlorür.*

Dieses Salz wurde von JÖRGENSEN[1] durch Lösung von α-Platodiammoniakchlorür in Pyridin oder α-Platodipyridinchlorür in Ammoniak erhalten, aber nicht in fester Form dargestellt. Das Salz, von mir in letzter Weise dargestellt, kristallisiert schwierig in blumenkohlenartigen Massen und ist in Wasser sehr leicht löslich. Das luftgetrocknete Salz hat die Zusammensetzung: $\begin{matrix} a: \\ p: \end{matrix} Pt \begin{matrix} .\,a\,Cl \\ .\,p\,Cl \end{matrix} + H_2O$.

0,7339 g Sbst: 0,0262 g H_2O, 0,3092 g Pt.

Pt $C_{10}H_{16}N_4Cl_2 + H_2O$, Ber. Pt 40,96 H_2O 3,57.

Gef. » 42,13 » 3,78.

Platotetraammoniakchlorür wie alle analysierten Salze von diesem Typus enthalten 1 Mol. Kristallwasser.

[1] Journ. pr. Ch. 33 (1886), S. 510.

Tekniska Högskolan Mars 1904.

Tryckt den 14 maj 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Zur Darstellung von Kaliumplatinchlorür.

Von

PETER KLASON.

Mitgeteilt am 13. April 1904.

In der Technik wird dieses Salz nach einer Privatmitteilung von HERAEUS gewöhnlich in folgender Weise dargestellt. Kristallisiertes Wasserstoffplatinchlorid wird in dem doppelten Gewicht Wasser gelöst. In diese auf dem Wasserbade erhitzte Lösung wird schweflige Säure eingeleitet, bis her ausgenommene Proben mit Chlorkalium keinen Platinsalmiak absetzen. Es wird nun eine heisse Lösung von fast der doppelten berechneten Menge Chlorkalium in seinem doppelten Gewicht Wasser unter Umrühren zugesetzt. Das dabei ausgeschiedene Kaliumplatinchlorür wird abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur unter Lichtabschluss getrocknet. Man erhält etwa 93 % von der berechneten Menge. Die Methode wird weniger zweckmässig, wenn man als Rohmaterial Kaliumplatinchlorid benutzt, wie in den chemischen Laboratorien gewöhnlich der Fall ist, denn erstens reducirt die schweflige Säure viel langsamer Kalium- als Wasserstoffplatinchlorid, und zweitens kann eine saure Lösung von Kaliumplatinchlorür nicht unzersetzt concentrirt werden. Die Concentration kann allerdings, wie ich gefunden habe, im Vakuum unzersetzt vor sich gehen. Diese Operation ist je doch immerhin umständlich. Mittlerweile hat VEZES[1] gefunden, dass Kaliumplatinchlorid durch Kochen mit neutralem

[1] Chem. C. B. 1899, I, sid. 18.

Digitized by Google

Kaliumoxalat zu gleichen Molekülen in Kaliumplatinchlorür übergeführt werden kann, und hat man dadurch eine bequeme Methode zur Darstellung von diesem und analogen Salzen kennen gelernt. Dennoch hat man dabei gewissermassen den Kern des Pudels nicht getroffen. Die Reaktion ist nämlich eine katalytische und vollzieht sich überhaupt nicht in *reinen* Platinlösungen. Ich vermutete anfangs. dass Eisen hier als Katalysator fungierte. Der Versuch bestätigte aber diese Annahme nicht. Der Katalysator ist Iridium, wie aus dem folgenden Experiment hervorgeht. 500 g reines Kaliumplatinchlorid wurden 12 St. mit 5 l Wasser und der berechneten Menge Kaliumoxalat zum kräftigen Sieden erhitzt. Die Lösung behielt während der ganzen Zeit die Farbe des Kaliumplatinchlorids. Es wurden nun 20 cc einer 10 %:igen Platinchloridlösung, die iridiumhaltig war, zugesetzt. Augenblicklich fang Kohlensäureentwicklung an, und nach Verlauf von wenigen Stunden war die Reaktion vollendet. Bei Anwesenheit von erheblichen Mengen Iridium wird die Kohlensäureentwicklung sogar stürmisch. Die ganze Reaktion dürfte wohl als eines der schönsten Experimente zur Illustration von katalytischen Wirkungen angesehen werden können.

Tekniska Högskolan Mars 1904.

Tryckt den 8 juni 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Über Komplexbildung

von

HANS EULER.

Mitgeteilt am 13. April 1904 von P. T. Cleve und S. Arrhenius.

Frühere Versuche über komplexe Salze fortsetzend[1], habe ich Messungen an komplexen Anionen angestellt, welche sich aus Metallsalzen und Natriumthiosulfat in wässriger Lösung bilden.

Von den hierbei gewonnenen Resultaten sei hier kurz mitgeteilt, was sich auf Zusammensetzung und Beständigkeit der entstehenden Körper bezieht. Zur Untersuchung gelangten Salze von Nickel, Eisen, Thallium, Blei, Zink und Kadmium.

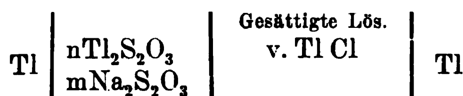
Die Komplexe wurden hauptsächlich mit Hülfe von Konzentrationsketten untersucht. Es wird hiedurch, wie früher (l. c.) ausgeführt, die Konzentration der freien Metallionen in der Lösung des komplexen Salzes gefunden. Nach dem Massenwirkungsgesetz lässt sich dann eine Konstante K berechnen, welche die Dissoziation der untersuchten Verbindung angiebt.[2]

Bei der Untersuchung des Natrium-Thalliumthiosulfates waren z. B. die Konzentrationsketten folgendermassen zusammengesetzt:

[1] Sv. Vet. Akad. Arkiv f. kemi 1, 77. Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1857, 2878 und 3400 (1903).

[2] Analog wie in den früheren Mitteilungen habe ich unter K die Dissoziationskonstante der Komplexe berechnet, während Bodländer für seine Komplexe in den Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3938, 1903, unter K die reziproken Werte angibt.

Digitized by Google



Zur Bereitung der Lösungen I wurden ausser Natriumthiosulfat teils die entsprechenden Metallthiosulfate, teils auch andere lösliche Salze verwendet, welche sich in der Lösung mit dem im Überschuss vorhandenen Natriumthiosulfat umsetzen. Die absolute und relative Konzentration der beiden Komponenten wurde in ziemlich weiten Grenzen variiert, um die Zusammensetzung der komplexen Anionen zu bestimmen. Im Folgenden sind nur die Messungen angegeben, welche mit relativ grossem Überschuss an Natriumthiosulfat angestellt wurden; dieselben sind zur Berechnung der Konstanten am besten geeignet. Bei den unten angegebenen Konzentrationen ist für alle Metalle, bei welchen die Komplexbildung quantitativ gemessen wurde, mit der typischen Zusammensetzung $\overset{I}{Me}\,Na\,(\overline{S_2O_3})_2$ bzw. $\overset{II}{Me}\,Na_2\,(\overline{S_2O_3})_4$ gerechnet wurden, obwohl gleichzeitig zweifellos Komplexe anderer Zusammensetzung in geringerer Menge in der Lösung vorkommen. Die erheblichste Unsicherheit in der Berechnung der Konstanten wird durch die ungenügende Kenntnis der elektrolytischen Dissoziation des Natriumthiosulfates und der Natriummetallthiosulfate verursacht. Insbesondere ist die Dissoziation des mit dem Schwefel verbundenen Natriums gemäss der Formel $\overset{\cdot +}{Na} \times \overset{-}{S} . SO_2 . \overset{-}{O}$ noch kaum studiert. Ausser den Versuchen von K. BARTH[1] liegen in dieser Hinsicht sehr wenig Anhaltspunkte vor. Ich gebe deswegen die unten mitgeteilten Zerfallskonstanten einstweilen ohne Dezimalen an. Auch kann aus den mitgeteilten Versuchsdaten eine eventuelle Umrechnung leicht erfolgen.

Indessen glaube ich durch den Vergleich der interessanten, von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM[2] an Thioharnstoff gewonnenen Ergebnisse mit meinem Befund, dass Harnstoff selbst wie auch andere Säureamide mit Silbersalzen in Lösung keine Komplexe bilden, zu dem Schluss berechtigt zu sein, dass in den von ROSENHEIM und LOEWENSTAMM konstatierten komplexen Alkalikationen die Komplexbildung *am Schwefel, nicht am Stickstoff* eintritt. Andererseits zeigt der Vergleich

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 176.
[2] Zeitschr. anorg. Chem. 34, 62.

der eben genannten Arbeit mit denjenigen von BARTH, ROTHMUND[1], BILTZ[2], KOHLSCHÜTTER[3] und meinen Versuchen an Thiosulfaten und Dithionaten, dass dem Schwefel *duchgehends die auffallende Fähigkeit zukommt, mit Alkalisalzen und Thallosalzen Komplexe zu bilden.*

Die angegebenen Potentialdifferenzen sind kontrolliert dadurch, dass beide Teile der oben beschriebenen Konzentrationselemente für sich mit der Kalomel-Normal-Elektrode kombiniert wurden, wobei also die Potentialdifferenz

Hg | HgCl | Lösung I, bzw. II | Me

gemessen wurde. Ich fand hierbei im allgemeinen die von B. NEUMANN[4] angegebenen Resultate gut bestätigt, mit Ausnahme desjenigen für Nickel, für dessen Potential gegen Nickelsalzlösungen ich erheblich niedrigere Werte erhielt als NEUMANN.

Natrium-Thalliumthiosulfat. Thalliumthiosulfat wurde aus mässig konzentrierter Lösung von Thallonitrat mit Natriumthiosulfat als weisser Niederschlag gefällt. Derselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, erheblich mehr in Lösungen von Natriumthiosulfat.

Als Elektroden wurde durch Elektrolyse hergestelltes Amalgam verwendet. Die Kathode war von einer gesättigten Lösung von Tl Cl umgeben. Als Lösung II diente eine bei 20° gesättigte Lösung von Tl Cl.

Konzentration in Lös. I.			Volt.	$K = \frac{[Tl]\,[S_2O_3]\,[S_2O_3Na]}{[Tl\,Na\,(S_2O_3)_2]}$
$Tl(S_2O_3)_2Na_3$	$Na_2S_2O_3$	$\overset{+}{Tl}$		
0,05	1,00	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,101	$7 \cdot 10^{-4}$
0,025	1,80	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,121	$9 \cdot 10^{-4}$
0,05	1,98	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,109	$8 \cdot 10^{-4}$
0,0125	0,80	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,113	$9 \cdot 10^{-4}$

Natrium-Zinkthiosulfat. Ein derartiges festes Salz ist nicht bekannt. Zinkthiosulfat, ZnS_2O_3 ist von RAMMELSBERG dargestellt und nach ihm mit Natriumthiosulfat löslich. Ich habe Lösungen von wechselnder Zusammensetzung, vom

[1] Zeitschr. phys. Chem. 33, 401.
[2] » » » 43, 41.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1151.
[4] Zeitschr. phys. Chem. 14, 193.

Digitized by Google

Gehalt 0,025 norm. ZnS_2O_3, 0,5 norm. $Na_2S_2O_3$ bis 0,025 norm. ZnS_2O_3, 2 norm. $Na_2S_2O_3$ auf ihren Gehalt an Zinkionen untersucht. Es zeigte sich, dass die Komplexbildung zwischen Zink und Natriumthiosulfat, wenn eine solche überhaupt eintritt, äusserst gering ist. Die kleinen Potentialdifferenzen, welche in Konzentrationsketten von oben erwähntem Schema gefunden wurden, sind etwa von derselben Grössenordnung wie diejenigen, welche sich zwischen den beiden Flüssigkeiten dieser Kette ausbilden, und können deshalb einer Berechnung nicht zu Grunde gelegt werden.

Die Zerfallskonstante K ist jedenfalls grösser als 0,5.

Natrium-Kadmiumthiosulfat. Cd $(S_2O_3)_4Na_6$. In fester Form scheint ein Natrium-Kadmiumthiosulfat bis jetzt nicht isoliert worden zu sein.

Die Lösungen I wurden aus Kadmiumsulfat und Natriumthiosulfat hergestellt. Als Elektroden wurden sowohl Streifen aus von KAHLBAUM bezogenem reinem Metall direkt angewandt als auch elektrolytisch abgeschiedenes im Wasserstoffstrom geschmolzenes Metall. Beide Elektroden zeigten gegen die 1. normale Kadmiumsulfatlösung die gleiche Potentialdifferenz. Als Lösung II wurde eine 1. normale Kadmiumsulfatlösung angewandt.

Konzentrationen in Lös. I.			Volt.	$K = \frac{[Cd][S_2O_3]^2[S_2O_3Na]^2}{[Cd\,Na_2\,(S_2O_3)_4]}$
$Cd(S_2O_3)_4Na_6$	$Na_2S_2O_3$	$\overset{++}{Cd}$		
0,025	0,92	$6{,}3 \cdot 10^{-8}$	0,180	$4 \cdot 10^{-8}$
0,020	0,94	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$	0,183	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$
0,010	0,47	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	0,162	$5 \cdot 10^{-8}$

Natrium-Nickelthiosulfat und *Natrium-Ferrothiosulfat.* Die für die Konzentrationsketten notwendigen Lösungen I wurden aus Nickel- bezw. Ferrosulfat und Natriumthiosulfat hergestellt. Ihre Konzentrationen wurden erheblich variiert, zeigten aber sämtlich gegen die entsprechende 1. norm. Sulfatlösung nur Potentialdifferenzen von 0,01—0,02 Volt, sodass ebensowenig wie beim Zink der Grad der Komplexbildung berechnet wurde.

Natrium-Bleithiosulfat. PbS_2O_3 wurde aus Bleiacetat mit Natriumthiosulfat gefällt. Die rein weisse Substanz ist mit

Digitized by Google

Natriumthiosulfat löslich; so wurden die Lösungen *a* und *b* dargestellt. Die Lösungen *c* und *d* wurden aus $Pb(NO_3)_2$ und Natriumthiosulfat bereitet. Mit letzteren wurden etwas niedrigere Potentialwerte erhalten. Als Lösung II wurde eine gesättigte Lösung von $PbCl_2$ angewandt.

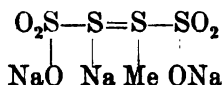
Konzentration in Lösung I.			Volt.	$K = \frac{[Pb][S_2O_3]^2[S_2O_3Na]^2}{[Pb\,Na_2(S_2O_3)_4]}$
$Pb(S_2O_3)_4Na_6$	$Na_2S_2O_3$	Pb		
a 0,05	1,00	$2 \cdot 10^{-7}$	0,146	$5 \cdot 10^{-8}$
b 0,01	1,00	$4 \cdot 10^{-8}$	0,164	$3,5 \cdot 10^{-8}$
c 0,05	0,85	$4,5 \cdot 10^{-7}$	0,135	$4,5 \cdot 10^{-8}$
d 0,01	0,20	$1 \cdot 10^{-5}$	0,095	$8 \cdot 10^{-8}$

Als Zusammenfassung der Versuchsresultate kann folgende Reihe der Zerfallskonstanten K aufgestellt werden. Der Wert für $Ag(S_2O_3)_2$ ist (l. c.) von Bodländer ermittelt.

Ag	K	10^{-13}
Cd	$\sqrt{K}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Pb	$\sqrt{K}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
Tl	K	$8 \cdot 10^{-4}$
Ni, Fe	$\sqrt{K}$	$> 10^{-1}$
Zn	$\sqrt{K}$	$> 0,5$

Die absolute Grösse der Konstanten zeigt, dass die Natrium-Metallthiosulfate wenig beständige Komplexe sind. Es geben die Konstanten quantitativ an, was aus dem chemischen Verhalten im allgemeinen zu entnehmen ist.

Zufolge der den besprochenen Verbindungen wahrscheinlich zukommenden Konstitutionsformel



ist in denselben das Schwermetall an den Schwefel gebunden, und es kommt also für die Festigkeit des Komplexes die Atomaffinität des Metalls zum Schwefelatom in Betracht,

Digitized by Google

welches hier allerdings Bestandteil eines Radikals ist, das leicht Ionenladungen aufnimmt.

Es liegt hier der Fall vor, dass das Metallion sich mit einem negativ geladenen Radikal zu einem komplexen Anion vereinigt,[1] in derselben Weise wie bei den komplexen Cyaniden. Indessen ist eine Parallelität in der Beständigkeit dieser beiden Körperklassen nicht zu erkennen; es braucht ja nur auf die Beständigkeit der komplexen Cyanverbindungen des Zinks, Nickels und besonders des Eisens erinnert zu werden.

Andererseits zeigt sich auch kein Zusammenhang zwischen der Elektroaffinität und der Beständigkeit der komplexen Thiosulfate, wie folgende Zusammenstellung zeigt, in welcher unter »Elektr. Potential» die Spannung in Volt angegeben ist, welche zwischen den betreffenden Metallen und 1. norm. Lösungen ihrer Ionen besteht; die Potentialangaben sind, wie seit OSTWALDS Vorschlag gebräuchlich, auf die Normal-Kalomelelektrode bezogen, deren Potentialdifferenz gleich 0,560 Volt gesetzt ist.

Metall.	Elektr. Potential.	Zerfallskonstante.
Zn	+ 0,49	$\sqrt{K} = > 0.5$
Cd	+ 0,14	$\sqrt{K} = 2 \cdot 10^{-4}$
Fe	+ 0,06	$\sqrt{K} = > 10^{-1}$
Tl	+ 0,04	$K = 8 \cdot 10^{-4}$
Ni	— 0,05 (NEUMANN)	$\sqrt{K} = > 10^{-1}$
Pb	— 0,13	$\sqrt{K} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$
Ag	— 1,05$_4$	$K = 1 \cdot 10^{-13}$

Wie man sieht, ist zwischen den beiden Zahlenreihen auch keine angenäherte Parallelität vorhanden. Wie schon oben erwähnt, kann ich den Herren ABEGG und BODLÄNDER, welche in ihren letzten Mitteilungen die Abweichungen von dem vermuteten Zusammenhang zwischen Elektroaffinität und Komplexbildung als Äusserungen der speziellen Atomaffinitäten betrachtet, nur beistimmen. Es ist somit auch nicht

[1] Derartige Komplexe, bei welchen zwei Ionen zusammentreten sind bei der systematischen Behandlung dieses Gebietes wohl von denjenigen Komplexen zu unterscheiden, bei welchen, wie bei den Ammoniakmetallsalzen u. a., sich ein amphoterer Elektrolyt an ein Metallion anlagert.

Digitized by Google

überraschend, wenn in zahlreichen Fällen die Abegg-Bodländer'sche Regel nicht zutrifft.

II.

Es entsteht dann andererseits die Frage, welche Grössen ausser der Atomaffinität die Bildung und Beständigkeit der Komplexe bestimmen. Zur Beantwortung habe ich das Studium der Silberkomplexe verschiedener Stickstoffbasen angegriffen. Die Zerfallskonstanten sind nach denselben Methoden bestimmt, die an dieser Stelle bereits beschrieben wurden; denselben kommen folgende Werte zu, welche teilweise früheren Veröffentlichungen entnommen sind.

Base.	K
Äthylamin	$5 \cdot 10^{-8}$
Ammoniak	$5 \cdot 10^{-8}$
Methylamin.	$1,5 \cdot 10^{-7}$
Pyridin	$4 \cdot 10^{-6}$
Anilin	$2 \cdot 10^{-4}$
Harnstoff.	$> 0,5$

Wir haben es bei den Silberverbindungen des Ammoniaks, Methylamins, Pyridins u. s. w. zweifellos mit einer direkten Bindung Ag—N zu thun; gleichwohl bilden diese Basen mit Silber Komplexe von recht verschiedener Beständigkeit, und andere Verbindungen, in welchen wir Amingruppen annehmen wie Harnstoff, bilden in wässriger Lösung, wie meine Versuche ergeben haben, überhaupt keine Komplexe. Dass die *Stärke* der Base und somit ihre Elektroaffinität hier nicht in Betracht kommen, habe ich schon früher erwähnt, noch deutlicher zeigen dies die obigen Ziffern sowie Resultate an anderen Komplexserien, über welche ich bald Mitteilung machen zu können hoffe.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle die Gesichtspunkte anzugeben, welche mich bei der Behandlung dieses Problems und bei der experimentellen Bearbeitung dieses Gebietes leiten.

Digitized by Google

Vor einiger Zeit habe ich die Frage aufgenommen, welche Folgerungen hinsichtlich der Metallammoniakverbindungen und analoger Körper sich ergeben, wenn man das Ammoniak als amphoteren Elektrolyten behandelt. Als amphotere Elektrolyte hat Bredig in seiner grundlegenden Arbeit[1] solche Stoffe bezeichnet, welche, wie etwa die Aminobenzoesäure sowohl Wasserstoff- als Hydroxylionen abspalten können. Macht man nun die Annahme, dass auch ein einzelnes Atom zugleich positive und negative Ladungen aufnehmen kann,[2] so lassen sich aus den für amphotere Elektrolyte gültigen Gleichungen die elektrochemischen Eigenschaften des Ammoniaks ableiten: Die starke alkaliähnliche Base NH_4OH geht in ihr Anhydrid NH_3 über, solange das Ionenprodukt des Wassers $[\overset{+}{H}][\overset{-}{OH}] = K_{Wasser} = 1{,}2 \cdot 10^{-14}$ (25°) überschritten ist. Wegen der Dissoziation des vierten Wasserstoffatoms wird die grösste Teil der Hydroxylionen unter Bildung von NH_3 neutralisiert, und Ammoniak verhält sich demgemäss wie eine schwache Basis. Es wird das Gleichgewicht zwischen NH_4OH und NH_3 dem Massenwirkungsgesetz zufolge durch die Gleichung bestimmt:

$$\frac{[NH_4OH]^2}{[NH_3OHNH_4]} = \varkappa \frac{K_{Wasser}}{K_2 \cdot K'_2} \text{ bezw. } \frac{[NH_4OH]}{[NH_3]} = \frac{K_{Wasser}}{K_2 \cdot K_2'},$$

wenn mit [ ] die Konzentrationen bezeichnet werden und wenn:[3]

$$K_2 = \frac{[\overset{+}{NH_4}]\,[\overset{-}{OH}]}{[NH_4OH]} \text{ und } K'_2 = \frac{[\overset{-}{NH_3}OH]\,[\overset{+}{H}]}{[NH_4OH]} \text{ bezw.} = \frac{[\overset{+-}{NH_3}][\overset{+}{H}]}{[\overset{+}{NH_4}]}$$

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33. Vergl. auch WINKELBLECH, Zeitschr. phys. Chem. 36, 546.

[2] Aus Messungen der Zersetzungsspannungen von Ammoniaklösungen hat FRENZEL (Zeitschr. anorg. Chem. 32, 319) auf die Existenz eines Ions NH_2 geschlossen. Wenn man solche Schlüsse aus derartigen Messungen überhaupt als bindend betrachten will, so kann dieses Resultat als eine Stütze der obigen Annahme angesehen werden.

[3] Wie jede normale Hydrolyse (vergl. z. B. VAN'T HOFF-Vorlesungen 1,120) wird also die Hydratbildung durch die Dissoziationskonstanten des als Basis und des als Säure reagierenden Bestandteiles bestimmt. Vergl. BREDIG, Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33, 1900; EULER, Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 405. 1901, und FRENZEL, Zeitschr. anorg. Chem. 32, 319, 1902. Das dem obigen analoge Gleichgewicht Essigsäure-Essigsäureanhydrid wird l. c. (Zeitschr. phys. Chem. 36, 410) direkt durch Gleichung (4) dargestellt. Dieselbe ist den daraus abgeleiteten Gleichungen vorzuziehen, in welchen auch der Proportionalitätsfaktor $\varkappa$ durch einen Rechenfehler fortgefallen ist: dasselbe gilt für die Entwicklung S. 80 in Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi Bd 1. Es sei dies erwähnt, obwohl Missverständnisse bezgl. dieser allgemein bekannten Verhältnisse ausgeschlos-

Digitized by Google

Ammoniak wird nun, wie WHITNEY und MELCHER[1] und unabhängig davon ich[2] gezeigt haben, eine sehr starke Base, wenn ein Wasserstoffatom durch die Gruppe $AgNH_3$ ersetzt wird. In Bezug auf die Konstitution dieser Base führt die obige Überlegung zu folgender Formel:[3]



Für die Bildung und Beständigkeit des Komplexes kommt dann ausser der Atomaffinität der amphotere Charakter des Stickstoffs in Betracht, d. h. dessen gleichzeitig basische und saure Eigenschaften. Über den Zusammenhang zwischen der amphoteren Natur von Verbindungen und ihrer Konstitution sind wir noch nicht genügend unterrichtet. Wichtig ist zunächst die weitere Prüfung des Befundes von WINKELBLECH,[4] dass in einer Reihe amphoterer Stoffe die stärkere Basis auch die stärkere Säure sein kann. Die amphotere Natur kommt nun nicht allein beim Stickstoff in Betracht, sondern nach obigem Schema auch beim Silber bezw. bei den anderen Metallen, welche derartige Verbindungen eingehen. Alles scheint darauf hinzudeuten, dass der scheinbare Valenzwechsel bei der Bildung von komplexen Verbindungen wie der scheinbare Valenzwechsel bei der Bildung von NH_3 aus NH_4OH aus den für amphotere Elektrolyte geltenden Beziehungen abgeleitet werden kann.[5] Der Vorteil, welchen eine solche Ableitung bietet, liegt in erster Linie in der Möglichkeit, Ammoniak und überhaupt Kom-

sen sind. Auch sei für die mit diesem Gebiet weniger Vertrauten noch eigens bemerkt, dass dem Proportionalitätsfaktor $\varkappa$ die physikalische Bedeutung der Dissoziationskonstanten

$$\varkappa = \frac{[CH_3\overset{-}{COO}]\,[\overset{+}{CH_3CO}]}{[CH_3\ \ CO_2OC_2H_3]}$$

zukommt.

Indessen haben wir über die Grösse derartiger elektrolytischer Dissoziationen noch gar keine Anhaltspunkte.

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 69, 1903.

[2] Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 1, 77, 1903.

[3] Auf die entsprechende Formulierung der Nickel-Kobalt und Platinabasen soll demnächst näher eingegangen werden.

[4] Vergl. auch die Ergebnisse von J. WALKER, Proc. Roy. Soc. Vol. 73, 155, 1904.

[5] Auch Komplexe wie $Ag(CN)_2$ lassen sich in derselben Weise behandeln.

Digitized by Google

plexe Verbindungen ohne Einführung von Co-, Bi- oder Kontravalenzen der heutigen Valenzlehre anzugliedern.[1]

Es wird nun gefragt werden, warum Metalle, wie Silber u. a., ihre amphoteren Valenzen in den rein wässrigen Lösungen ihrer Salze nicht zeigen. Dagegen ist zu erwiedern, dass diese Valenzen gerade in den wässrigen Lösungen der Metallsalze zu Geltung kommen müssen, und dass diese Valenzen bei der Bildung der Metallionen eine entscheidende Rolle spielen.

Die Annahme, dass die Metallionen nicht als geladene Atome im Wasser existieren, sondern durch physikalische oder chemische Kräfte mit dem Lösungsmittel verbunden sind, ist seit längerer Zeit häufig gemacht worden[2] und hat vor kurzem durch die Berechnung von F. KOHLRAUSCH[3] über die Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeiten eine starke Stütze, wenn nicht einen Beweis gefunden.

Vor einiger Zeit habe ich die Beweglichkeit der Chlor-, Brom- und Jodionen mit derjenigen der Moleküle Cl_2, Br_2 und J_2 verglichen. Während den *Halogenionen* nahezu gleiche Wanderungsgeschwindigkeit zukommt, verhielten sich die Diffussionskonstanten der *Halogenmoleküle* nach meinen Versuchen umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus ihren Molekulargewichten. In der kurzen Mitteilung[4] über dieses Resultat habe ich die Annahme gemacht, dass die elektrolytischen Ionen mit Molekülen des Lösungsmittels verbunden sind, dass aber die Ionen des Wassers, H und OH, hiervon eine Ausnahme machen, dass also die gemessene Beweglichkeit wirklich dem geladenen Wasserstoffatom bezw. der Hydroxylrestgruppe zukommt. Eine Berechnung über die innere Reibung elektrolytischer Lösungen[5] schien mir diese Modifikation der Hypothese der Ionenhydratation gut zu bestätigen.

Eine weitere Stütze für meine Schlüsse bilden die Resultate von CARRARA[6] über die Wanderungsgeschwindigkeit

[1] Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass die »amphoteren Valenzen» eines Elektrolyten, also diejenigen, welche zur inneren Salzbildung Veranlassung geben, durchaus identisch sind mit den übrigen Valenzen.

[2] Vergl. z. B. OSTWALD, Lehrbuch II, Aufl. II, und die neuere Literatur, z. B. in Zeitschr. phys. Chem. 33, 401.

[3] Sitz. Ber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 1900 und Proc. Roy. Soc. 1900.

[4] Wied. Ann. 63, 273, 1897.

[5] Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 536.

[6] Gaz. chim. 26 (1), 119.

Digitized by Google

von Ionen in anderen Lösungsmitteln als Wasser. Ich setze die Ziffern hierher, welche dieser Forscher für die Wanderungsgeschwindigkeit in Methylalkohol angiebt. Sie sind, wie die danebenstehenden Werte für Wasser, ausgedrückt in den älteren Einheiten des Leitvermögens.

Ion.	Wanderungsgeschwindigkeit in	
	Methylalkohol.	Wasser.
Li	27,8	39,8
Na	37,2	49,2
Ka	46.1	70,6
NH_4	46,8	70,4
H	32	325.0
Cl	49.5	70,2
Br	50.2	73,0
J	52,4	72,0
OH	32.0	170.0.

Während bei den Metallionen eine Parallelität zwischen den Beweglichkeiten in beiden Lösungsmitteln unverkennbar ist, fallen die kleinen Beweglichkeiten des Wasserstoff- und Hydroxylions in Methylalkohol sofort auf beim Vergleich mit den grossen Wanderungsgeschwindigkeiten dieser Ionen in Wasser.

Dies dürfte so zu deuten sein, dass die Ausnahmestellung der Ionen H und OH bezügl. der Hydratation die hohen Werte in Wasser bedingt. Wird HCl oder KOH in Methylalkohol gelöst, so verursacht die Vierwertigkeit des Sauerstoffs die Bildung der Komplexe



$$\overset{+}{H}(CH_3OH)_n \text{ bezw. } \overset{-}{OH}(CH_3OH)_m$$

Es sind also diese Ionen, nicht die Ionen H und OH, für welche die Werte gefunden sind. Derartige abnorm kleine Wanderungsgeschwindigkeiten sind auch in anderen Lösungsmitteln zu erwarten, in welchen der vierwertige Sauerstoff oder der fünfwertige Stickstoff die elektrolytischen Dissoziationen bedingen.

Digitized by Google

Über die Natur der angenommenen Verbindungen zwischen Ionen und Wasser sind früher speziellere Vorstellungen nicht geäussert worden; über die Zahl der möglicherweise gebundenen Wassermoleküle liegen recht verschiedene Angaben vor; ich erinnere an die Berechnung von BILTZ,[1] wonach bis zu 40 Wassermoleküle mit einem Ion verbunden sein können.

Abgesehen von den chemischen Tatsachen, welche z. B. beim Silberion erkennen lassen, dass das Ammoniak des Ions $\overset{+}{Ag}(NH_3)_2$ durch die entsprechende Anzahl Wassermoleküle ersetzt wird, spricht hierfür auch die auffallende physikalische Erscheinung, dass die Beweglichkeit des Ions $Ag(NH_3)_2$ sehr nahe mit derjenigen des Silberion zusammenfällt. Diese Beobachtung scheint mir die Annahme dass das Silberion ein geladenes Silberatom ist, fast auszuschliessen. Die beiden Beweglichkeiten sind (für 0,01 norm Lösungen bei 18°)

Silberion	51,8
$Ag(NH_3)_2$	52,0

Zufolge einer früher von mir angestellten Berechnung[2] ergiebt sich hieraus, dass die innere Reibung einer Lösung von Silbernitrat mit derjenigen einer gleichkonzentrierten Lösung von $Ag(NH_3)_2NO_3$ fast zusammenfallen muss.

Dies hat denn auch der Versuch ergeben, wie folgende Zahlen zeigen:

	η
$^1/_4$ n $Ag\,NO_3$	1,018
$^1/_2$ n NH_3	1,043
$^1/_4$ n $Ag(NH_3)_2\,NO_3$	1,020

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 40, 1. Vergl. hierzu auch LOTHMAR und GARRARD und OPPERMANN, Göttinger Nachr. 1900, 70 und 85.

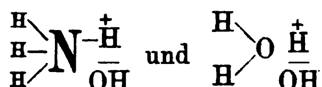
[2] Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 536.

Mit einigen aus dieser Berechnung gezogenen Schlüssen hat sich Herr J. WAGNER (Zeitschr. f. phys. Chem. 46, 867, 1903) nicht einverstanden erklärt, und zwar auf Grund seiner Beobachtung, dass in Mischungen organischer Flüssigkeiten das Phänomen der sog. »negativen» inneren Reibung auftreten kann. So wertvoll diese Beobachtungen an sich sind, so scheinen sie mir über die Ursachen der negativen inneren Reibung in elektrolytischen Lösungen gar nichts aussagen zu können.

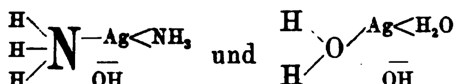
Digitized by Google

Zu erwähnen ist hier auch die von chemischer Seite (MENDELEJEFF, WERNER u. a.) betonte Analogie zwischen den als Kristallwasser gebundenen Wassermolekülen und den in komplexen Verbindungen gebundenen Ammoniakmolekülen. Von den meisten Forschern wird in beiden Fällen eine analoge Bindung durch »Molekularkräfte« oder »Nebenvalenzen« angenommen.

Geht man nun von der obigen Darstellung der amphoteren Natur des Ammoniaks aus und erwägt, dass das Wasser seinem ganzen chemischen Verhalten nach der typische amphotere Elektrolyt ist, so führt die Analogie der Formeln:



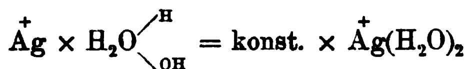
welche gleichzeitig der Vierwertigkeit des Sauerstoffs und der Molekulargrösse des Wassers entspricht zu den Formeln:



Es ergiebt sich somit als Konsequenz, dass das Silberion der wässrigen Lösungen als Komplex $Ag(H_2O)_2$ zu schreiben ist.

In den verdünnten wässrigen Lösungen der Salze des »zweiwertigen« Nickels und Kupfers und des »dreiwertigen« Kobalts haben wir die Ionen $\overset{++}{Ni}(H_2O)_4$, $\overset{++}{Cu}(H_2O)_4$, $Co(H_2O)_6$ anzunehmen, soweit nicht einwertige Ionen auftreten.

Ausser den Ionen $\overset{+}{Ag}(H_2O)_2$, deren Konzentration wir z.B. mit Hülfe der Leitfähigkeit in der bekannten Weise messen, müssen wir noch eine, wenn auch ausserordentlich geringe Zahl von Ionen $\overset{+}{Ag}$ in der wässrigen Lösung annehmen. Gleichwohl müssen die freien Ionen $\overset{+}{Ag}$, deren Konzentration die Ionenkonzentration $Ag(H_2O)_2$ nach der Gleichung



$$\overset{+}{Ag} \times H_2O\langle{}^{H}_{OH} = \text{konst.} \times \overset{+}{Ag}(H_2O)_2$$

bestimmt, die entscheidende Rolle spielen bei der Ausbildung der Potentialdifferenz zwischen Metall und Metallsalzlösung, etwa Silber und Silbernitrat.

Digitized by Google

Aus dem Obigen ergiebt sich nun unmittelbar eine Folgerung in Bezug auf die sog. Lösungstension der Metalle, welche kurz dargelegt werden soll:

Nachdem es HELMHOLTZ gelungen war, den Zusammenhang zwischen der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten und den Konzentrationen der Lösungen aufzufinden und erstere auf thermodynamischem Wege exakt zu berechnen, hat NERNST[1] die elektromotorische Kraft dieser Ketten auf Grund der Theorien des osmotischen Druckes und der freien Ionen berechnet und dabei spezielle Vorstellungen über das Entstehen der elektromotorischen Kräfte abgeleitet.

Die Gleichung, welche die Potentialdifferenz Metall-Elektrolyt darstellt

$$E = -\frac{RT}{n} \ln p + \text{konst.}$$

entwickelte NERNST unter Einführung des Begriffes Lösungstension weiter, indem er

$$\text{konst.} = \frac{RT}{n} \ln P$$

setzte, wo der Grösse P die physikalische Bedeutung der Lösungstension zukommt.

Es ergab sich also für die Potentialdifferenz (E) Metall-Elektrolyt:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$$

oder in anderer Form:

$$\frac{RT}{n} \ln p + E = \frac{RT}{n} \ln P$$

Das Gleichgewicht ist hergestellt, wenn osmotische Kraft + elektrische Kraft = Lösungskraft geworden ist.

Aus den Werten von E und p hat man nach der obigen Formel P berechnet. Es geht aus dieser Formel hervor, wie der Wert von P bei gegebener Potentialdifferenz sich ändert, wenn für p ein anderer Wert eingesetzt wird. Nun stellt p,

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 129, 1889.

Digitized by Google

wovon oben ausgegangen wird, nicht den Wert der Ionen $\overset{+}{Me}$ sondern (sehr angenähert) denjenigen der Ionen $\overset{+}{Me}(H_2O)_n$ dar, und es muss der osmotische Druck der Ionen $\overset{+}{Me}$ einen ausserordentlich viel kleineren Wert besitzen als denjenigen, welcher sich aus dem Leitvermögen ergiebt.

Damit sinkt aber auch der Wert von P zu einem sehr viel kleineren Betrag als bis jetzt angegeben wurde.

Die Grösse P, wie sie bisher definiert und ermittelt wurde und welche als »scheinbare Lösungstension» bezeichnet werden kann, verbleibt natürlich eine für jedes Metall in Bezug auf ein bestimmtes Lösungsmittel charakteristische Grösse, wenn auch die Bedeutung, welche ihr beigelegt wurde, in Widerspruch mit notwendig werdenden Annahmen gerät. Ein Anhaltspunkt für die wirkliche Grösse eines Lösungsdruckes scheint jetzt nicht vorhanden zu sein; auch ist von vornherein nicht zu sagen, ob derselbe vom Lösungsmittel unabhängig sein wird oder nicht. Offenbar müsste der scheinbare Lösungsdruck P mit dem wirklichen Lösungsdruck Π durch die Gleichung verbunden sein:

$$P = \frac{\Pi}{K}$$

wenn

$$K = \frac{[\overset{+}{Me}][H_2O]^n}{[\overset{+}{Me}(H_2O)_n]}$$

Bekanntlich hat es sich, besonders durch die interessanten Versuche von JONES[1] gezeigt, dass P mit dem Lösungsmittel sich sehr stark ändert. So ist z. B.[2] »die Lösungstension des Zinks in Äthylalkohol 10^8 mal kleiner als in Wasser».

Die nächstliegende Annahme scheint hier zu sein, dass die z. B. für Zn erhaltenen, so verschiedenen Werte von P durch die ungleiche Grösse der Konstanten K, also durch die ungleiche Stabilität der Zink-Wasser- und der Zink-Alkoholkomplexe bedingt ist. Allerdings ist es nicht ausgeschlossen, dass die Verschiedenheit der P-Werte in Wasser und Alkohol auf der ungleichen »Löslichkeit» bezw. dem ungleichen Lösungsdruck der Metalle beruht, besonders

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 14. 346.
[2] H. C. JONES und A. W. SMITH. Amer. Chem. J. 23, 397.

Digitized by Google

wenn man der NERNST'schen Vorstellung folgt. Indessen ist zu fragen, ob diese Vorstellung den Tatsachen am besten entspricht.

NERNST ist von der Analogie ausgegangen, welche nach VAN'T HOFF zwischen dem gasförmigen und gelösten Zustand, und demgemäss zwischen Verdampfung und Auflösung besteht.

Aus der Fähigkeit der Stoffe, in Lösung zu gehen, hat dann NERNST auf einen dem Dampfdruck analogen Lösungsdruck geschlossen. Über einen solchen ist für Stoffe, welche als neutrale Moleküle in Lösung gehen, nichts Näheres bekannt; für diese Stoffe ist die gemachte Annahme plausibel, wenn sie auch weder notwendig, noch fruchtbar war.

Dass aber elektrisch neutralen Körpern, flüssigen oder festen, ein gewisser Druck innewohnt, ihre Atome elektrisch geladen in das angrenzende Medium zu senden, dafür dürfte ein Anhaltspunkt nicht vorhanden sein. NERNST hat früher[1] selbst die Unsicherheit seiner Anschauung erwähnt, indessen scheint es der neueren Literatur zufolge nicht unnötig, darauf aufmerksam zu machen, dass die Darstellung, welche die Lösungstension gefunden hat, keineswegs mit dem Lehrgebäude der modernen Elektrochemie verknüpft ist.

Es ist hervorzuheben, dass die obigen Überlegungen über die Grösse der Konstanten P an dem Gültigkeitsbereich der für Konzentrationsketten geltenden Formeln nichts ändern, was ja auch schon daraus hervorgeht, dass dieselben ohne Einführung spezieller Vorstellungen über den Mechanismus des Vorgangs durch Helmholtz[2] berechnet werden konnten.

Immerhin können spezielle Vorstellungen bei der Ausarbeitung der noch unsicheren Theorien der elektrischen Doppelschicht und der absoluten Potentiale von Nutzen sein, und ich möchte daher in Kürze die Auffassung der hierher gehörigen Vorgänge skizzieren, welche mir z. Z. die nächstliegende zu sein scheint.

Nach den Darstellungen, welche die metallische Leitung in letzterer Zeit, besonders durch RIECKE[3] und DRUDE,[4] gefunden hat, denken wir uns die Metalle bestehend aus Atomen, mit

---

[1] L. c. p. 153.
[2] Vergl. auch ARRHENIUS, Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 28, 1901, und 37, 315 (1901).
[3] Wied. Ann. 66, 353, 1898.
[4] Drudes Ann. 1, 566, und 3, 369, 1900.

Digitized by Google

welchen die positiven elektrischen Äquivalentladungen mehr oder weniger fest verbunden sind. Die Wirkung dieser positiven Ladungen wird nach aussen hin durch die ihnen entsprechenden negativen Ladungen neutralisiert. Wir haben also die positiven Metallatome bereits in der Elektrode vorhanden.

In der Lösung des Metallsalzes muss nun die Gleichung gelten:

$$K = \frac{[\overset{+}{Me}][H_2O]^n}{[Me(H_2O)_n]}$$

Innerhalb des Metalles muss ein Gleichgewicht zwischen neutralen und positiv geladenen Metallatomen und negativen Einheitsladungen $\overline{el}$ bestehen von der Form:

$$[\overset{+}{Me}][\overline{el}] = \varkappa\, Me$$

Durch diese beiden Gleichungen wird die Konzentration $[\overset{+}{Me}]$ in beiden an einander grenzenden Medien bestimmt.

Nun muss $[\overset{+}{Me}]$, wie jede andere Molekülart, dem BERTHELOT'schen Verteilungssatz folgen; die Verteilungskonstante sei $\mathfrak{K}$.

Die Potentialdifferenz zwischen Metall und Metallsalzlösung ist dann gleich Null, wenn die Verteilungskonstante $\mathfrak{K}$ dem Verhältnis der Konzentrationen [Me] in beiden Phasen gleich ist.

Eine einfache Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ergiebt die Potentialdifferenz, welche im allgemeinen zwischen Metall und Metallsalzlösung auftreten muss:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{1}{\mathfrak{K}} \frac{\dfrac{[Me]\varkappa}{[\overline{el}]}}{\dfrac{[\overset{+}{Me}(H_2O)_n]K}{[H_2O]^n}}$$

Was das Gebiet der komplexen Verbindungen angeht, so möchte ich hier nur kurz auf zwei Punkte aufmerksam machen.

In den früheren Arbeiten von OSTWALD, KISTIAKOWSKY, ZENGHELIS, sowie in den neueren von BODLÄNDER und mir, ist

Digitized by Google

die Konzentration der in der Komplexlösung vorhandenen Metallionen nach der Formel:

$$\pi = \frac{RT}{n} \ln \frac{p}{p_2}$$

berechnet worden, und auf Grund der so gefundenen Konzentration der Ionen z. B. $[\overset{+}{Ag}]$ die Grösse der Konstanten

$$K = \frac{[\overset{+}{Ag}]\,[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]}$$

abgeleitet worden.

Wenn nun nach dem oben Gesagten die Konzentration der Ionen $\overset{+}{Ag}$ eine erheblich kleinere ist, so ändert sich damit natürlich auch die absolute Grösse der Konstanten K. Indessen bleibt natürlich auch die frühere Konstante eine für jeden Komplex charakteristische Grösse, und die ihr zu Grunde liegende Berechnungsweise soll und muss beibehalten werden, bis in Bezug auf die Grösse der Ionenkonzentration $\overset{+}{Ag}$ ein Anhaltspunkt gefunden ist.

Bei der Bildung von z. B. Ammoniakkomplexen in wässriger Lösung verteilen sich die Metallatome — entgegen den bis jetzt gebräuchlichen Vorstellungen — zwischen zwei amphoteren Elektrolyten, Ammoniak und Wasser.

Was für die Komplexbildung in wässriger Lösung in Betracht kommt, ist vor allem das *Verhältnis* zwischen den beiden Konstanten

$$K = \frac{[Me]\,[NH_3]^n}{[Me(NH_3)_n]} \text{ und } K' = \frac{[Me]\,[H_2O]^m}{[Me(H_2O)_m]}$$

Letztere Konstante K′ steht, wie oben gezeigt, in direktem Zusammenhang mit der Lösungstension. Diese Überlegung ist, wie ich glaube, geeignet, die Bedingungen für die Gültigkeit der ABEGG-BODLÄNDER'schen Regel zu liefern.

Stockholms Högskola.

Tryckt den 8 juni 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Meddelande från Uppsala kemiska laboratorium.

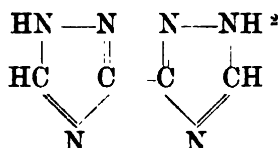
Om Bistriazolföreningar.

Af E. L. RINMAN.

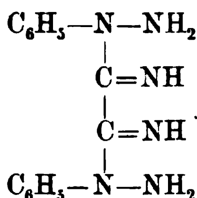
Meddelad den 11 maj 1904 af P. T. CLEVE och O. PETTERSSON.

Det föreliggande arbetet afser att lämna dels en kort öfversikt öfver hittills framställda bistriazolföreningar och en granskning af bevisen för dessa föreningars formler, dels en redogörelse för mina egna undersökningar af bistriazolföreningarna och deras formler.

Bistriazolföreningarna hafva upptäckts af BLADIN[1], hvilken år 1888 framställde det första bistriazolderivatet, d. v. s. en förening hänförande sig till grundtypen:



Vid framställningen af sina bistriazolföreningar utgick BLADIN från den af SENF[3] framställda föreningen cyanfenylhydrazin, hvars formel af framställaren skrefs:

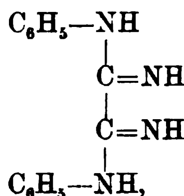


---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21: 3064.
[2] H-atomens plats är naturligen likgiltig.
[3] Journ. für prakt. chem. 35: 531.

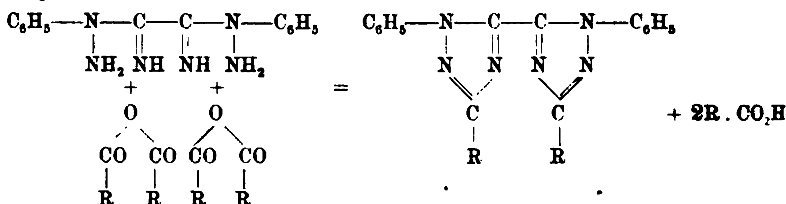
Digitized by Google

Denna formulering gaf SENF föreningen af tvenne skäl. Dels ansåg han densamma vara analogt sammansatt med HOFMANS[1] cyananilin,



af hvilken den genom inverkan af fenylhydrazin kunde erhållas, dels fann han att osymmetriska hydraziner ej gåfvo några cyanadditionsprodukter. Denna SENFS formel för cyanfenylhydrazin blef af BLADIN bibehållen, isynnerhet som den var analog med hans dicyanfenylhydrazinformel och all anledning fanns att antaga det dessa ämnen hade analog sammansättning.

Genom att låta syre-anhydrider eller -klorider inverka på cyanfenylhydrazin erhöll BLADIN bistriazolföreningar enligt följande schema:



Enligt denna metod har BLADIN[2] framställt och karakteriserat följande bistriazolföreningar: bisfenylmetyl-, bisfenyletyl-, bisfenylpropyl-, bisfenylisopropyl- samt bisdifenyl-triazol.

Analogt med det sätt, hvarpå SENF framställt cyanfenylhydrazin har BLADIN framställt cyan-p-tolylhydrazin samt genom inverkan af syre-anhydrider eller -klorider på detsamma erhållit och karakteriserat följande bistriazolföreningar: bis-p-tolylmetyl-, bis-p-tolyletyl- samt bis-p-tolylfenyl-triazol.

Genom att låta cyanväte inverka på fenylhydrazin erhöllo E. FISCHER och F. MÜLLER[3] en bas, som genom analys

[1] Ann. d. Chem. und Pharm. 66: 121.
[2] Nova Acta Reg. Soc. Scient. Ups. Ser. III. Upsala 1893. Detta arbete utgör en sammanfattning af uppsatser förut publicerade i Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 18: 1544, 2907; 19: 2598; 21: 3063; 22: 796, 1748, 3114; 23: 1810, 3785: 25: 174, 183, 189, 741, 1411; samt i författarens gradualafhandling, publicerad i Upsala år 1888.
[3] Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 27: 185.

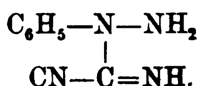
Digitized by Google

uppvisades hafva sammansättningen $C_{14}H_{12}N_6$ och som i öfrigt ägde cyanfenylhydrazins egenskaper. Att denna bas också verkligen var cyanfenylhydrazin uppvisade de genom att medelst inverkan af syreanhydrider på densamma framställa och identifiera några af BLADINS bistriazolföreningar, nämligen bisfenylmetyl-, bisfenyletyl- samt bisfenylpropyl-triazol. Dessutom framställde de genom att koka basen med myrsyra föreningen bisfenyltriazol, hvilken förening BLADIN ej framställt.

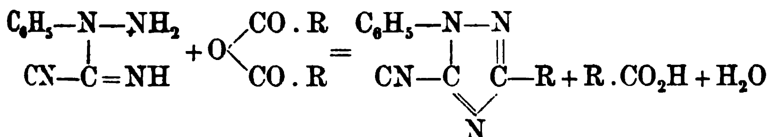
De bistriazolföreningar, jag ofvan omnämnt, äro de enda hittills i litteraturen beskrifna. Beträffande föreningarnas sammansättning hafva emellertid afhandlingar publicerats af BAMBERGER och DE GRUYTER[1], hvilka afse att bevisa det de BLADINSKA formlerna för bistriazolföreningarna äro oriktiga. Det är nu min afsikt dels att granska hittills framställda bevis angående bistriazolföreningarnas formler dels att beskrifva af mig själf företedda sådana.

Då denna formelfråga intimt sammanhänger med frågan om de enkla triazolföreningarnas formler, börjar jag med en utredning däraf.

Upptäckaren af triazolföreningarna är likaledes BLADIN[2], hvilken äfven formulerade deras sammansättning. Utgångsmaterialet vid BLADINS triazolsynteser var den af E. FISCHER[3] framställda föreningen dicyanfenylhydrazin, hvilken BLADIN gaf formeln:



Genom kondensation af denna förening med syreanhydrider erhöll han triazolderivat enligt formeln:



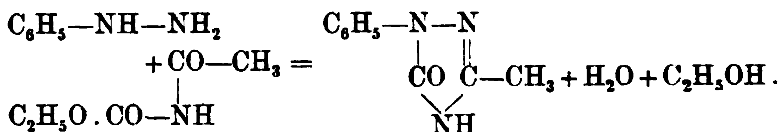
Den härvid bildade föreningen är således (1)-fenyl-(3)-R-(5)-cyantriazol. Triazolens formel bestämmes sålunda af dicyanfenylhydrazinets formel. Att denna förening har den

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26: 2385 samt i den senares Inaug. dissert. München 1893.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 18: 1544.
[3] Ann. d. Chem. und Pharm. 190: 138.

Digitized by Google

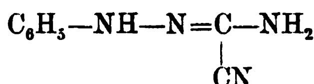
sammansättning BLADIN föreslagit motiverar han i sin afhandling: »Über Triazol- und Bistriazolverbindungen»[1] genom en synnerligen förtjänstfull experimentell utredning.

Någon tid efter det BLADIN publicerat sina första arbeten om triazolföreningarna framträdde en annan författare ANDREOCCI[2] och beskref triazolföreningar framställda på annat sätt. Han erhöll nämligen genom inverkan af fenylhydrazin på acetyluretan enligt formeln:



föreningen »(1)-fenyl-(3)-metyl-(5)-pyrrodiazolon», af hvilken han genom reduktion framställde (1)-fenyl-(3)-metyltriazol.

Föreningen (1)-fenyl-(3)-metyltriazol har äfven framställts af BLADIN. Vid jämförelse af de båda på olika sätt erhållna föreningarna visade det sig dock, att de ej voro identiska utan isomera. Båda föreningarna voro emellertid öfverförbara i samma (1)-fenyltriazol. Då på grund häraf i föreliggande fall endast tvenne isomera former för (1)-fenylmetyltriazolen äro tänkbara, måste följaktligen den enes formel vara oriktig. ANDREOCCI framhöll, att felet låg på BLADINS sida i hans dicyanfenylhydrazinformel, samt uppvisade att om BLADIN i stället skref denna formel



blefve sakförhållandet förklaradt.

Ingendera af de båda författarne lyckades emellertid åstadkomma afgörande bevis för riktigheten af sina formler. Sådana presterades dock år 1893 af WIDMAN[3] och oberoende af honom samma år af BAMBERGER och DE GRUYTER[4], hvarigenom den uppfattning ANDREOCCI haft visades vara riktig.

[1] Nova Acta Reg. Soc. Scient. Ups. Ser. III. Upsala 1893.

[2] Regia Università degli Studi di Roma. Instituto chimico Richerchi eseguite nell' Anno Scolastico 1890—1891 § 469.

[3] Ber. d. deutsch. o. s. v. 26: 2617.

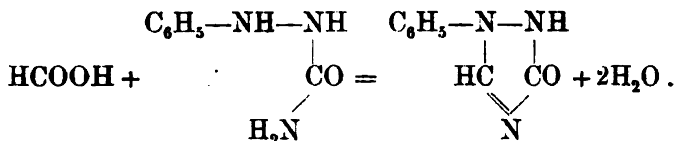
[4] Ber. o. s. v. 26: 2385, 2783 samt i de Gruyters gradualafh. München 1893: Über Formazylmethylketon und eine neue Synthese von Triazolderivaten.

Digitized by Google

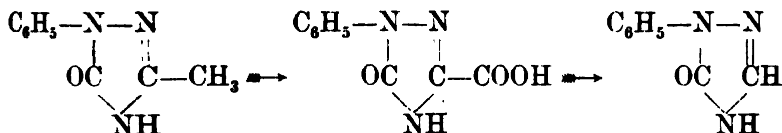
Den väg WIDMAN betjänade sig af vid sin bevisföring var följande. Han utgick från föreningen fenylsemikarbazid, hvilken framställts af E. FISCHER[1] och af honom till fullo uppvisats äga formeln:



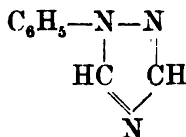
Denna förening kondenserade WIDMAN med myrsyra, hvarvid han erhöll (1)-fenyl-(3)-oxitriazol enligt formeln:



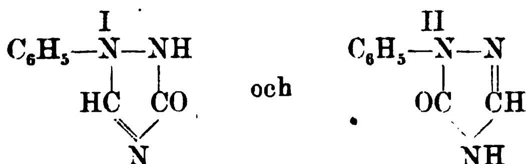
En med denna isomer förening erhöll ANDREOCCI i (1)-fenyl-(5)-pyrrodiazolon genom oxidation af metylgruppen i (1)-fenyl-(3)-metyl-(5)-pyrrodiazolon samt kolsyreafspaltning enligt schemat:



Att de båda ifrågavarande oxitriazolföreningarna verkligen äro triazolderivat hafva både ANDREOCCI och WIDMAN[2] uppvisat genom att reducera de respektive föreningarna med fosforpentasulfid till ett och samma triazolderivat



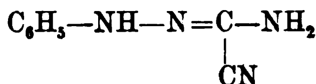
Då nu för föreningen fenyloxitriazol eller såsom ANDREOCCI nämner den »fenylpyrrodiazolon» endast tvenne formler äro möjliga,



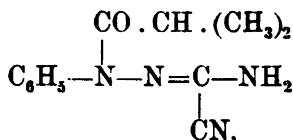
[1] Ann. d. Chem. und Pharm. 190: 113.
[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26: 2612.

Digitized by Google

samt den oxitriazol WIDMAN framställt säkert har formeln I. måste den af ANDREOCCI framställda, hvilken med denna är isomer, hafva formeln II. Då vidare denna formel just är den ANDREOCCI gentemot BLADIN förfäktat, följer däraf, att den förres uppfattning måste vara den riktiga och således också dicyanfenylhydrazins formel vara:

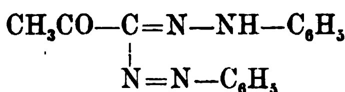


I en senare uppsats vederlägger WIDMAN[1] dessutom ett af de viktigare skälen BLADIN anfört för sin formel, nämligen att osymmetriska hydraziner ej gifva cyanadditionsprodukter. Han beskrifver nämligen däri, huru det lyckats honom att genom inverkan af cyan på α-isobutyrylfenylhydrazid erhålla β-dicyan-α-isobutyrylfenylhydrazin



hvilken förening han fullt uppvisat vara den uppgifna genom att af densamma framställa och identifiera föreningen (1)-fenyl-(3)-cyan-(5)-isopropyltriazol.

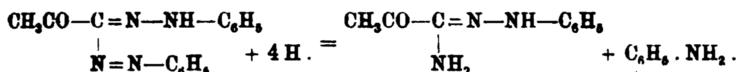
Utgångspunkt för BAMBERGERS och DE GRUYTERS bevismetod är föreningen formazylmetylketon, hvilken förening genom en följd utmärkta arbeten af bland andra JAPP och KLINGEMANN[2], VON PECHMANN[3], CLAISEN[4] och BAMBERGER[5] säkert uppvisats hafva konstitutionen



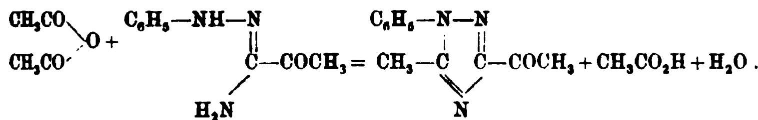
Genom inverkan af svafvelammonium på formazylmetylketon erhöllo BAMBERGER och DE GRUYTER under afspaltning af anilin föreningen acetylamidrazon

[1] Ber. o. s. v. 27: 1964.
[2] Ann. o. s. v. 247: 190.
[3] Ber. o. s. v. 25: 3175.
[4] Ber. o. s. v. 25: 746.
[5] Ber. o. s. v. 25: 3201, 3539.

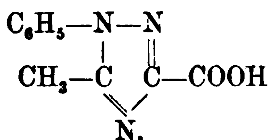
Digitized by Google



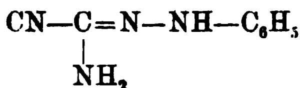
Att här verkligen bildas acetylamidrazon har af de båda författarne till full evidens bevisats. Denna förening kondenseras synnerligen lätt med acetanhydrid till ett triazolderivat:



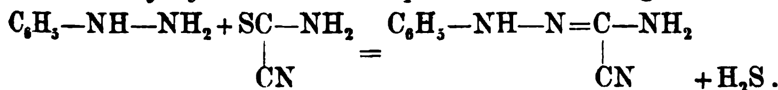
Oxideras denna förening, erhålles:



hvilken förening således är (1)-fenyl-(5)-metyl-(3)-triazolkarbonsyra. Afspaltas kolsyra ur sistnämnda karbonsyra, erhålles (1)-fenyl-(5)-metyltriazol. Dessa föreningar hafva af de båda författarne framställts och karakteriserats; framställningsmetoden utesluter hvarje annan formulering af reaktionsförloppet. Då nu BLADIN framställt och karakteriserat föreningar, som enligt hans formler borde vara med ofvannämnda isomera men hvilka i stället äro fullt identiska, måste detta bero på att BLADINS formler äro oriktiga. De båda författarne uppvisa vidare, att denna oriktighet blir rättad, om den ANDREOCCISKA uppfattningen af dicyanfenylhydrazinets formel tillämpas, d. v. s. om dicyanfenylhydrazin uppfattas vara cyanamidrazon och sålunda äga formeln:



För att ytterligare styrka denna uppfattning hafva BAMBERGER och DE GRUYTER genom direkt syntes sökt framställa föreningen dicyanfenylhydrazin. Detta hafva de utfört genom att låta fenylhydrazin inverka på flaveanväte enligt formeln:



Digitized by Google

Beviskraften hos denna syntes blir emellertid nära nog ingen genom det sätt, hvarpå den utförts, och därigenom att den erhållna produkten ej tillräckligt identifierats Syntesen har utförts af DE GRUYTER[1] på det sätt, att han tillsatt en alkohollösning af 3,1 gr. fenylhydrazin till en alkohollösning af 2,5 gr. flaveanväte och uppvärmt en stund. Härvid erhålles visserligen utveckling af svafvelväte. Genom detta förfaringssätt bildas emellertid flere produkter, såsom rubeanväte, diamidrazon o. s. v., och antagligen minst cyanamidrazon, hvilket ock af framställaren omnämnes. Han erhåller emellertid en kropp, som han anser vara cyanamidrazon. Som skäl därtill kan han dock ej anföra något annat än att utseende. otydlig smältpunkt och en kväfvebestämning på 0,0734 gr. substans stämma samt att föreningen ger tvenne reaktioner. som visserligen tillkomma cyanamidrazon men också andra ämnen. Detta kan naturligen ej vara tillräckligt för att identifiera föreningen. En omsorgsfull karakterisering af den erhållna produkten är i detta fall så mycket nödvändigare som flaveanväte lätt reagerar på annat sätt än genom svafvelatomen. Så t. ex. reagerar flaveanväte i alkohollösning med hydrazinhydrat, så att HCN afspaltas och sulfosemikarbazid bildas. Vid denna reaktion afspaltas äfvenledes ymnigt med H_2S, hvarför vi således hafva ett analogt fall med det ifrågavarande experimentet. Att H_2S-utvecklingen i det af mig anförda exemplet är en bireaktion, hvilket i den experimentella delen skall uppvisas, gör till saken ingenting.

Då emellertid ju all anledning finnes att antaga på grund af hvad förut bevisats angående cyanamidrazonets formel, att syntesen verkligen går i den af DE GRUYTER omnämnda riktningen, har jag med lämplig modifiering utfört det ifrågavarande experimentet. Detta har för mig varit jämförelsevis lätt därigenom att jag funnit en metod att i större mängder framställa rent flaveanväte. Den i litteraturen af ANSCHÜTZ[2] angifna metoden, hvilken DE GRUYTER användt, ger mycket dåligt utbyte, hvarför jag förmodar, att bristen på material varit största hindret för DE GRUYTER att fullständigt utreda den ifrågavarande syntesfrågan.

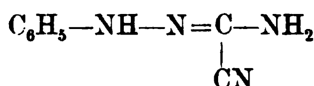
Vid mina experiment har jag funnit, att cyanamidrazon verkligen bildas i det ifrågavarande fallet, hvilket jag upp-

[1] Inaugural dissert. München 1893.
[2] Ann. d. Chem. und Ph. 254: 262.

Digitized by Google

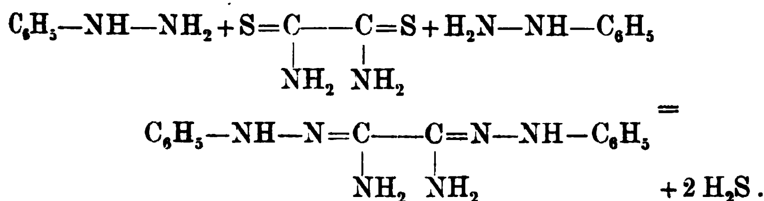
visat genom att af den erhållna produkten framställa och identifiera ett af BLADINS triazolderivat. Däremot hafva mina försök att af flaveanväte och fenylhydrazin erhålla fenylsulfosemikarbazid misslyckats. Metoden att af flaveanväte och fenylhydrazin framställa cyanamidrazon är dock ej praktiskt duglig, då den ger dåligt utbyte.

Genom de bevis jag nu relaterat är fullkomligt styrkt, att föreningen dicyanfenylhydrazin eller såsom den lämpligare kallas cyanamidrazon har konstitutionen:



Detta har äfven bekräftats genom alla efterföljande arbeten på området.

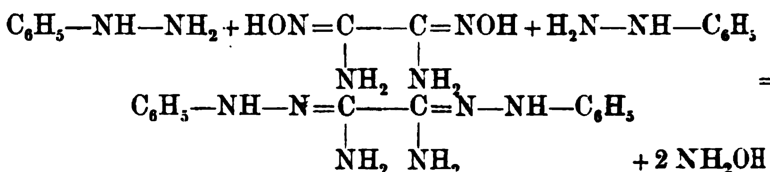
Sedan nu de enkla triazolernas sammansättning är fullt utredd, öfvergår jag till frågan om cyanfenylhydrazins och bistriazolföreningarnas formler. Såsom jag förut nämnt, fann redan BLADIN, att cyanfenylhydrazin och dicyanfenylhydrazin i sina reaktioner visade så stor öfverensstämmelse, att de borde vara analogt sammansatta. Detta förhållande gaf BAMBERGER och DE GRUYTER en bevismetod, som stod i direkt sammanhang med deras föregående arbete på området. Liksom flaveanväte med fenylhydrazin gaf cyanamidrazon, borde rubeanväte och fenylhydrazin gifva diamidrazon, hvilken sistnämnda förening borde vara identisk med cyanfenylhydrazin. Detta funno de äfven vara förhållandet. Rubeanväte och fenylhydrazin reagerade med hvarandra i alkohollösning under utveckling af H_2S enligt formeln:



Emellertid måste man äfven vid detta deras experiment göra den anmärkningen, att den erhållna produkten ej tillräckligt identifierats. På grund häraf förlorar beviset betydligt i värde, så mycket mera som äfven här ej en enhetlig reaktion föreligger.

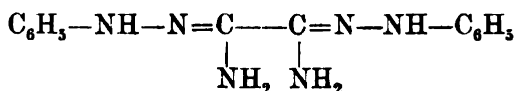
Digitized by Google

De båda författarne hafva äfven syntetiserat diamidrazon genom att behandla den af rubeanväte och hydroxylamin framställda föreningen cyanamidoxim[1] med fenylhydrazin enligt formeln:



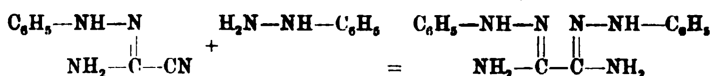
Gent emot denna syntes måste samma anmärkning göras som emot de föregående synteserna, att den erhållna produkten ej tillräckligt identifierats.

Då sålunda de bevis BAMBERGER och DE GRUYTER framlagt för att SENFS cyanfenylhydrazin är diamidrazon med sammansättningen:



ej på anförda grunder kunna anses fullt tillfredsställande. har jag genom tvenne olika synteser bevisat riktigheten af den af dem uppställda formeln.

I ena fallet utgick jag från cyanamidrazon och adderade till denna förening genom uppvärmning i slutet rör och alkoholisk lösning 1 mol. fenylhydrazin enligt formeln:

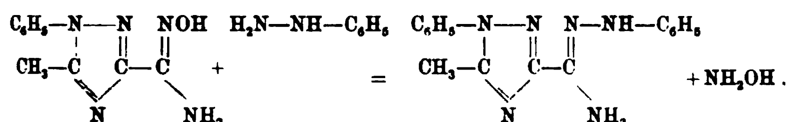


Att det verkligen var denna förening som bildats, uppvisade jag dels genom att jämföra föreningens egenskaper med SENFS cyanfenylhydrazin, dels genom att medelst kokning med myrsyra däraf framställa bis-(1)-fenyltriazol. Till yttermera visso framställde jag af SENFS cyanfenylhydrazin genom kokning med myrsyra samma förening. Den af mig på dessa tvenne sätt erhållna bistriazolföreningen visade sig vara identisk med den af E. FISCHER och F. MÜLLER framställda.

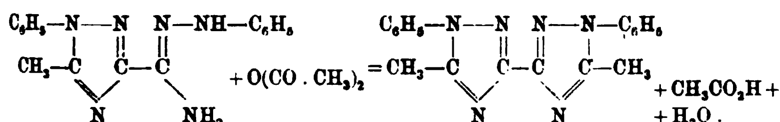
[1] B. och de G. hafva erhållit sin cyanamidoxim genom att låta cyan inverka på hydroxylamin.

Digitized by Google

Vid min andra metod att bevisa cyanfenylhydrazins formel utgick jag från den af BLADIN framställda föreningen (1)-fenyl-(5)-metyl-(3)-triazenylamidoxim [1]. Genom att behandla denna förening i alkohollösning med fenylhydrazin under uppvärmning i slutet rör, fick jag fenylhydrazin att uttränga hydroxylamin under bildning af en amidrazon enligt formeln:

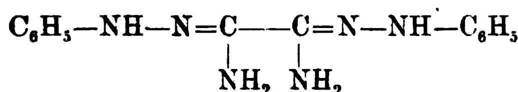


Kokas nu denna amidrazon med acetanhydrid, bildas bisfenylmetyltriazol enligt formeln:



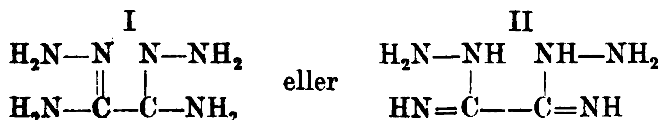
Genom sitt egendomliga förhållande vid smältning samt genom sitt kloroplatinat är denna förening lätt identifierad med den af BLADIN framställda.

Genom hvad jag nu anfört är till fullo bevisadt att SENFS cyanfenylhydrazin är diamidrazon med formeln:



. . .

Jag öfvergår nu till de öfriga bistriazolföreningar jag framställt. Därvid har jag utgått från den af CURTIUS [2] år 1894 framställda föreningen cyanhydrazin, hvilken har formeln:

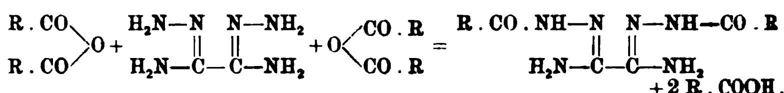


Af dessa båda formler synes mig formeln I vara den, som i det föreliggande fallet är den sannolikaste, hvarför jag

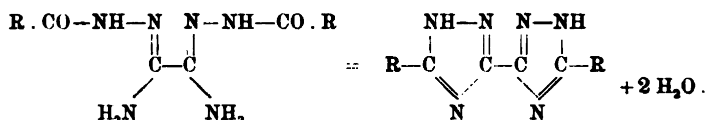
[1] Här användes naturligen den nyare triazolformeln.
[2] Journ. für prakt. Chem. 50: 245.

i det följande använder den. För de däraf bildade bistriazolernas formler är det likgiltigt, hvilkendera af de båda formlerna som användes.

Låter man syre-anhydrider eller -klorider inverka på cyanhydrazin, bildas en kondensationsprodukt enligt formeln:



Denna kondensationsprodukt kan sedan genom användande af lämpliga kondensationsmedel vidare kondenseras under afspaltning af H_2O till en bistriazolförening:



Låter man i förevarande fall R betyda H, d. v. s. kokar cyanhydrazin med myrsyra, erhålles den osubstituerade bistriazolen själf. Denna förening har jag framställt liksom jag också framställt föreningar, där R betyder radikalerna: metyl, etyl, isopropyl samt fenyl. Jag har funnit, att den härvid bildade första kondensationsprodukten med olika lätthet kondenseras till bistriazolförening. Så kan exempelvis kondensationen lätt utföras genom kokning med isättika, där R betyder metyl eller etyl. Betyder R åter isopropyl eller fenyl, kunna ej sura kondensationsmedel användas. I dessa fall har jag därför användt $NaOC_2H_5$ i alkoholisk lösning.

De nu omnämnda bistriazolföreningarna bilda salter både med syror och baser. Den basiska karaktären tilltager med införandet af alkylgrupper. Alla utom fenylbistriazol bilda väl kristalliserande kloroplatinat af typen:



$$2(R . C_2N_3H . HCl) + PtCl_4 + 2\,H_2O$$ [1]

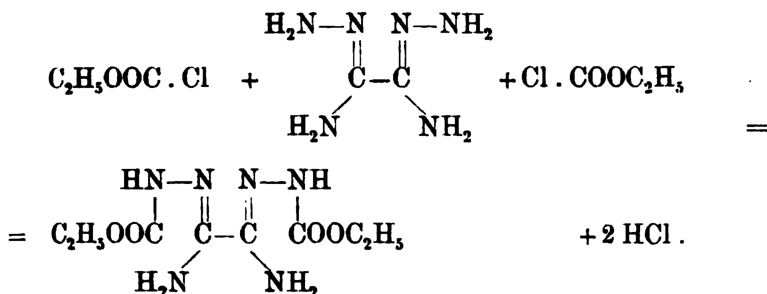
Vid kokning med acetanhydrid gifva samtliga bistriazoler acetylderivat, hvilkas beständighet ökas med sidokedjorna.

En annan för dessa bistriazolföreningar gemensam egenskap är deras sublimerbarhet.

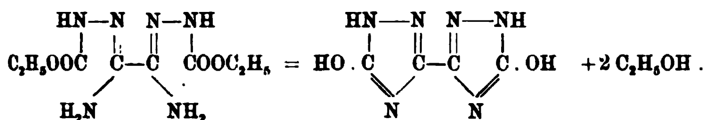
[1] Isopropyl-föreningens kloroplatinat håller ej kristallvatten.

Digitized by Google

Cyanhydrazin löst i vatten kondenseras äfven med klorkolsyreetyleter till en förening med all sannolikhet enligt formeln:



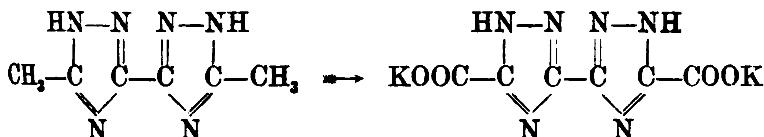
Uppvärmer man denna kondensationsprodukt med utspädd kalilut, afspaltas alkohol, och en kondensation äger rum, ehuru i mycket ringa grad, under bildning af bisoxitriazol. Bättre resultat ernås, om uppvärmningen sker under tryck. Reaktionen torde försiggå enligt formeln:



För att föreningen har oxiform och ej ketoform, talar den omständigheten, att den är mycket lättlöslig i alkalier. Denna förening har ej af mig närmare undersökts, då den är fullkomligt olöslig i alla lösningsmedel utom i alkalier.

En intressant bistriazolförening har jag erhållit genom oxidation af bismetyl- eller bisetyl-triazol i alkalisk lösning.

Utföres oxidationen i af kalilut alkalisk lösning, erhålles nämligen kaliumsaltet af bistriazolkarbonsyra enligt schemat:

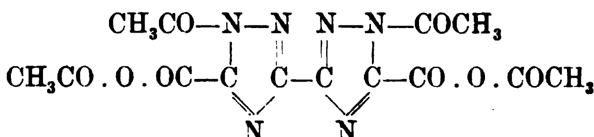


Detta kaliumsalt är egendomligt därigenom att det ej sönderdelas till och med vid kokning med utspädda mineralsyror. Vid surgöring exempelvis af en vattenlösning af kaliumsaltet med ättiksyra eller klorvätesyra utkristalliserar

en förening, som vid analys visat sig vara kaliumsaltet och ej den fria karbonsyran.

Kaliumsaltet låter emellertid sönderdela sig exempelvis vid kokning med acetanhydrid eller med benzoylklorid.

I förra fallet bildas ett acetylderivat för hvilket jag i min gradualafhandling[1] förslagsvis uppställt formeln:



Som stöd för denna formel, hvilken ej har någon motsvarighet i litteraturen, har jag endast kunnat anföra tvänne analyser samt att föreningen lätt sönderdelas. Mina senaste undersökningar bekräfta icke denna formel. Försöken, hvilka afsedt att bestämma mängden karbonsyra i acetylderivatet, stämma bäst med formeln $C_{14}H_8O_6N_6$ d. v. s. föregående formel minskad med 2 mol. vatten. För denna sista formel talar äfven den omständigheten, att jag framställt benzoylderivatet samt i detsamma gjort en karbonsyrebestämning, som stämmer med formeln $C_{34}H_{16}O_6N_6$. På grund af hvad jag nu anfört är det naturligen ej möjligt yttra sig med någon bestämdhet angående de båda föreningarnas sammansättning. Framdeles hoppas jag emellertid vara i tillfälle meddela vidare i denna fråga, som synbarligen kräfver en ingående undersökning.

Kaliumsaltet af bistriazolkarbonsyran kan äfven sönderdelas genom uppvärmning med konc. HCl i isättiklösning. Därvid erhålles hydrokloratet af karbonsyran, hvilket vid upphettning förlorar HCl, så att den fria karbonsyran kvarstår. Karbonsyran har jag äfven framställt genom sönderdelning af acetyl- och benzoylderivaten.

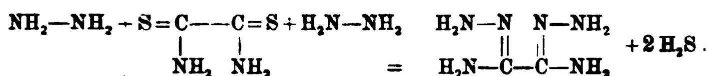
Att de af mig ofvan beskrifna bistriazolföreningarne verkligen äro sådana, har jag bevisat på tre särskilda sätt.

Först och främst har jag syntetiskt framställt föreningen cyanhydrazin på sådant sätt att det ej lämnar något tvifvel om cyanhydrazins konstitution. Denna förening erhålles

[1] E. L. Rinman, gradualafh. Upsala 1902: »Om Triazol-, Bistriazol- och Tritriazol-föreningar.

Digitized by Google

nämligen, om man låter hydrazinhydrat inverka på en alkohollösning af rubeanväte enligt formeln:

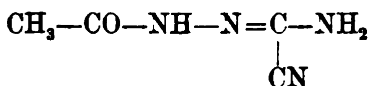


Denna metod ger nästan kvantitativt utbyte af cyanhydrazin. Då rubeanväte är en synnerligen lätt erhållen förening, förstås däraf att metoden är mycket lämpligare än den af Curtius angifna. Öfver hälften af mina bistriazolföreningar äro framställda af cyanhydrazin erhållet på detta sätt. Att föreningen i fråga verkligen är cyanhydrazin bevisas däraf att den ger de af Curtius angifna reaktionerna, samt däraf att de bistriazolföreningar, jag af densamma framställt, äro identiska med motsvarande föreningar framställda af cyanhydrazin erhållet enligt Curtius metod.

Vid de båda andra bevismetoderna har jag utgått från föreningen acetylhydrazid[1], hvars formel är:

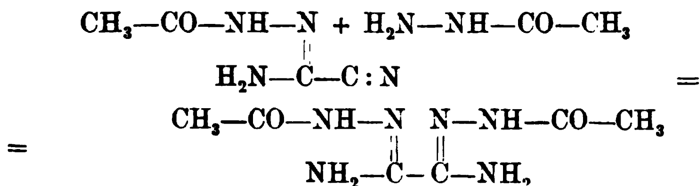


Genom att i en vattenlösning af denna förening inleda cyangas har jag erhållit föreningen dicyanacetylhydrazid, hvars formel alltså är:



Utgående från denna sistnämnda förening har jag på tvenne sätt framställt föreningen bismetyltriazol.

I ena fallet har jag till denna dicyanförening genom upphettning i slutet rör och alkohollösning adderat acetylhydrazid enligt formeln:



Denna förening, hvilken ju är densamma, jag förut erhållit af acetanhydrid och cyanhydrazin, har jag ej analyserat

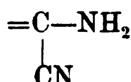
[1] Journ. für prakt. Chem. 50: 275.

Digitized by Google

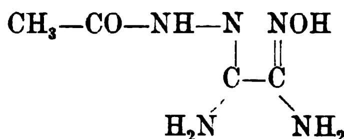
utan endast identifierat därigenom att den ej smälter eller sönderdelas vid upphettning till 300° C., att den kristalliserar på samma sätt som den af cyanhydrazin framställda föreningen samt därigenom att den vid kokning med acetanhydrid ger bismetyltriazol. Den så erhållna föreningen har jag analyserat liksom jag ock analyserat det af densamma bildade karakteristiska hydrokloratet.

I det andra fallet har jag utgående från dicyanacetylhydrazid framställt ett monotriazolderivat och sedan däraf ett förut kändt bistriazolderivat.

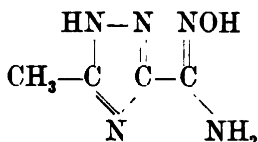
Att af dicyanacetylhydrazid direkt åstadkomma vattenafspaltning i och för triazolbildning fann jag vara omöjligt, då gruppen



synbarligen var för obeständig. Resultatet af försök både i sur och alkalisk lösning äfven med användande af tryck blef alltid substansens sönderdelning. Jag blef därför tvungen göra den ifrågavarande gruppen mera stabil före kondensationen. Detta gjorde jag genom att af föreningen framställa amidoximen

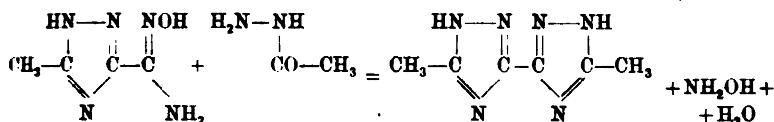


genom inverkan af hydroxylamin. Denna förening åter kondenseras vid uppvärmning i slutet rör med $NaOC_2H_5$ i alkohollösning till metyltriazolamidoxim:



Behandlas nu denna förening med acetylhydrazid i alkohollösning under uppvärmning och tryck erhålles under afspaltning af hydroxylamin föreningen bismetyltriazol enligt formeln:

Digitized by Google



Denna bistriazolförening har jag identifierat med den förut af cyanhydrazin framställda.

I ifrågavarande fall hade det varit önskligt att äfven identifiera föreningen metyltriazolamidoxim genom att öfverföra densamma i något förut kändt triazolderivat. I en följande uppsats hoppas jag vara i tillfälle meddela därom.

I detta sammanhang vill jag nämna det öfriga syrehydrazider äfvenledes gifva dicyanadditionsprodukter. Jag har hittills framställt och analyserat dicyanpropionyl- och dicyanbenzoyl-hydrazid.

Experimentel del.

Framställning af flaveanväte.

I en lösning af 200 kbcm. eter och 100 kbcm. alkohol inledes först cyangas (gen. upphettning af cyankvicksilfver) enbart. Sedan afkyles lösningen i isvatten, och i denna afkylda lösning inledas cyangas och H_2S samtidigt och i ungefär lika mängder. Om H_2S-strömmen ibland skulle vara starkare än cyangasströmmen, spelar dock ej så stor roll, endast man iakttager att afsluta gasinledandet med endast cyangas. Jag har nämligen funnit, att om man i lösningen inför rubeanväte i fast form, återbildas detsamma till flaveanväte, endast man tillför cyangas. Lösningens färg är alltid rent gul. Sedan cyangas och H_2S inledts så länge absorption äger rum, låter man lösningen fritt afdunsta i en öppen skål helst vid en temp. af omkring 0° C. Då lösningen afdunstat, kvarstår flaveanväte i form af stora rent gula kristaller. Utbytet blef 16 gr. flaveanväte.

Sulfosemikarbazid.

Tillsättes till en afkyld lösning af hydrazinhydrat i alkohol droppvis flaveanväte, löst i alkohol, under omskakning,

Digitized by Google

sker reaktion under liflig H_2S-utveckling. Därvid utkristalliserar så småningom en brungul kristallmassa. Utbytet dåligt. Sedan jag emellertid funnit, att denna substans var sulfosemikarbazid, sökte jag framställa densamma genom att använda ett annat lösningsmedel, som ej befordrade H_2S-utveckling. Detta fann jag i eter. Experimentet utfördes på följande sätt. Flaveanväte löstes i tämligen mycket eter i en kolf. Till denna lösning sattes droppvis under kraftig omskakning en lösning af beräknad mängd hydrazinhydrat (50 %-ig lösning) försatt med sin lika volym alkohol för att underlätta reaktionen. Därvid erhölls reaktion under utveckling af HCN, och den bildade sulfosemikarbaziden utföll såsom en gulbrun massa. Genom kraftig omskakning fick jag reaktionsprodukten att baka ihop sig till bollar. Efter slutad reaktion afhälldes etern, och föreningen omkristalliserades ur alkohol. Om man därvid ej erhåller föreningen rent hvit, kokas med blodlutskol. Föreningen erhålles i form af långa hvita nålar, hvilka smälta vid 180° C.

Analys:

1) 0,2201 gr. exsick. tork. substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,1096 gr. CO_2 och 0,1123 gr. H_2O.

2) 0,1191 gr. exsick. tork. substans gaf vid förbränning med kopparoxid 47,0 kbcm. kväfgas vid 13,°5 C. och 740,7 mm. barometertryck.

3) 0,2952 gr. exsick. torkad substans gaf vid förbränning med soda och kaliumklorat 0,7526 gr. $BaSO_4$.

	Beräknadt:	Funnet:
C	13,2	13,5
H_5	5,5	5,6
N_3	46,1	46,5
S	35,2	35,0
	100,0	

Cyanamidrazon.

Till en alkohollösning af fenylhydrazin uppvärmd på vattenbad sättes långsamt och i små portioner en alkohollösning af beräknad mängd flaveanväte under flitig omröring. Därvid utvecklas H_2S. Då allt flaveanväte tillsatts. uppvärmes ännu en stund på vattenbadet. Därefter utspädes

Digitized by Google

med vatten, hvarvid cyanamidrazon utkristalliserar bäst vid kraftig omröring. Den brunaktiga kristallmassan utkokas med 20 %-ig alkohollösning. Ur denna lösning erhålles föreningen i form af ljusbruna bladiga kristaller, hvilka vidare renas genom omkristallisation ur nyssnämnda utspädda alkohollösning. För fullständig rening löses föreningen i eter och fälles med ligroin. Af 5 gr. flaveanväte erhölls 1,5 gr. cyanamidrazon. Föreningen visade dicyanfenylhydrazins egenskaper.

Analys:

0,1943 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 57,6 kbcm. kväfgas vid 15°,4 C. och 758,0 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	35,0 %	35,2 %

Af denna cyanamidrazon framställde jag genom kokning med acetanhydrid fenylmetylcyantriazol af smältpunkt 108° C. och i öfrigt af samma egenskaper som den af BLADIN framställda föreningen.

Analys:

0,2803 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,1833 gr. CO_2 och 0,1317 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	65,2 %	65,4 %
H	4,4 %	4,7 %

Försök att framställa fenylsulfosemikarbazid.

Tillsätter man till en eterlösning af flaveanväte beräknad mängd fenylhydrazin, erhålles ej någon reaktion. Låter man denna lösning stå ett dygn i slutet kärl, afskiljas hvita kristaller, hvilka äro ytterst svårlösliga i alkohol. En närmare undersökning af kristallerna visade, att de utgjordes af fritt svafvel. Ur lösningen kunde ej någon kristalliserande produkt erhållas. Gör man försök med blandningar af alkohol och eter såsom lösningsmedel, blir resultatet ej bättre. Har man tillräckligt stort öfverskott af alkohol, inträder naturligen H_2S-utveckling och reaktionen går i annan riktning.

Digitized by Google

Framställning af diamidrazon.

Cyanamidrazon löses i minsta mängd alkohol vid vanlig temp. Till denna lösning sättes beräknad mängd fenylhydrazin (1 mol.), hvarefter det hela uppvärmes i slutet rör i vattenbad några timmar. Efter afsvalning erhålles cyanfenylhydrazin i form af hvita glänsande kristaller. Föreningen renas genom omkristallisering ur alkohol. Den smälter under sönderdelning vid 225°—226° C.

På denna förening gjordes ej analys. Den kokades i stället med myrsyra i och för bistriazolkondensation. Den därvid erhållna varma lösningen hälldes i vatten, hvarvid bisfenyltriazol utföll, hvilken renades genom omkristallisation ur isättika. Dess smältpunkt blef 277°—278° C.

Analys:

0,2182 gr. vid 100° torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,5352 gr. CO_2 och 0,0864 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	66,7 %	66,9 %
H	4,2 %	4,4 %

Inleder man cyangas (erhåll. gen. upphettning af cyankvicksilfver) i en lösning af 1 vol. fenylhydrazin på cirka 5 vol. benzol samt håller temp. vid ungefär 20°—30° C., utfaller cyanfenylhydrazin såsom ett pulver. Den så erhållna föreningen renas lämpligen genom omkristallisation ur alkohol. Smälter under sönderdelningen vid 225°—226° C.

Bis-(1)-fenyl-(3)-triazol.


$C_6H_5 . C_2N_3H . C_2N_3H . C_6H_5 .$

Denna förening erhålles, om man kokar SENFS cyanfenylhydrazin (i detta fall framställdt genom min modifierade metod) med myrsyra samt efter fullbordad reaktion häller den varma lösningen i vatten. Den därvid erhållna produkten renas genom omkristallisation ur isättika. Smältpunkten är 277—278° C. Föreningen är svårlöslig i alkohol och olöslig i vatten.

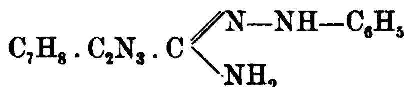
Analys:

0,1954 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,4793 gr. CO_2 och 0,0791 gr. H_2O.

Digitized by Google

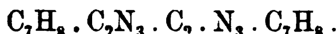
	Beräknadt:	Funnet:
C	66,7 %	66,9 %
H	4,2 %	4,5 %

(1)-Fenyl-(5)-metyl-(3)-triazenylamidrazon.



Fenylmetyltriazenylamidoxim löses i stort öfverskott af fenylhydrazin försatt med sin lika volym alkohol. Denna lösning uppvärmes under några timmar i slutet rör till 120°—125° C. Efter afsvalning öppnas röret, hvilket bör vara utdraget i en fin spets, genom spetsens afsmältning. Därvid visar sig, att i röret är starkt tryck och lukt af ammoniak. Rörinnehållet, hvilket är en gul lösning, försättes med så mycket vatten, att grumling jämt och nätt inträder. Så uppvärmes till kokning, och den därvid erhållna lösningen lämnas att stå några timmar. Amidrazonen utkristalliserar därvid i form af något färgade nålar, hvilka först tvättas med 50 %-ig alkohol och därpå omkristalliseras ur alkohol. Föreningen kristalliserar därvid i form af svagt gulbruna prismatiska kristaller, hvilka under sönderdelning smälta vid 195° C.

Bis-(1)-fenyl-(5)-metyl-(3)-triazol.



Kokas fenylmetyltriazenylamidrazon med acetanhydrid, äger reaktion rum. Sedan kondensationen är fullständig, gjutes den varma lösningen i vatten försatt med kalilut, därvid bistriazolen kristalliniskt utfaller. Kristallerna renas genom omkristallisering ur alkohol och kokning med blodlutkol.

Bladin angifver, att föreningen kristalliserar i form af färglösa prismer, hvilka först smälta vid 221—222° C. för att vid omsmältning första gången smälta vid 213—214° C., andra och efterföljande gånger åter smälta vid 221—222° C. Jag har funnit, att den af mig erhållna fören. kristalliserar ur alkohol i form af färglösa tjocka nålar, ur en blandning

Digitized by Google

af alkohol och vatten i form af prismatiska kristaller. Ingendera af de båda kristallformerna håller vare sig vatten eller alkohol. Hvad beträffar smältpunkten, har jag funnit, att föreningen (bägge kristallformerna) smälter först vid 213—214° C. för att vid andra och följande smältningar smälta vid 221°—222° C. För jämförelses skull har jag framställt föreningen efter BLADINS metod och därvid funnit, att den så erhållna föreningen fullständigt förhåller sig såsom den efter min metod erhållna föreningen, hvarför väl ett förbiseende från BLADINS sida föreligger; de föreningar jag framställt hafva varit omsorgsfullt renade.

Analys:

0,1733 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,4874 gr. CO_2 och 0,0764 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	76,4 %	76,7 %
H	4,5 %	4,9 %

Bis-(3)-triazol.



$C_2N_3H_2 . C_2N_3H_2$.

Kokar man cyanhydrazin med öfverskott af myrsyra under kylrör, löses först cyanhydrazinet; därefter utfaller en rödgul kristallinisk mellanprodukt, hvilken emellertid vid fortsatt kokning och eventuell tillsats af myrsyra löses. När lösningen kokar lugnt, är kondensationen fullständig. Den varma lösningen försättes så med litet vatten, hvarpå man afdunstar till torrhet på vattenbad. För rening löses den så erhållna föreningen i vanlig varm klorvätesyra, och till denna lösning sättes en ungefär lika volym isättika. Vid afsvalning utkristalliseras ett hydroklorat i form af vackra glänsande hvita blad. Hydrokloratet afger sitt klorväte redan vid förvaring i luft, under det kristallerna mista sin glans.

Analys:

1) 0,0794 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 40,8 kbcm. kväfgas vid 15,5° C. och 767 mm. barometertryck.

2) 0,1608 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,2084 gr. CO_2 och 0,0424 gr. H_2O.

Digitized by Google

	Beräknadt:	Funnet: 1.	Funnet: 2.
C_4	35,3	—	35,3
H_4	2,9	—	2,9
N_6	61,8	61,6	—
	100,0		

Föreningen smälter ej vid upphettning till 325° C. Vid högre temp. sublimerar den. Den är lika löslig i syror som i alkalier och något löslig i varmt vatten. I isättika är den ytterst svårlöslig äfven i värme och fullkomligt olöslig i alkohol, eter och benzol.

Kalium- och *natrium-salterna* äro i vatten lättlösliga.

Ammoniumsaltet erhålles, om man kokar bistriazol i vatten försatt med ammoniak. Vid afsvalning utkristalliserar saltet i mycket små, hvita nålar. Det är svårlösligt i kallt, men lättare lösligt i varmt vatten.

Kopparsaltet erhålles såsom en blågrön amorf fällning af ammoniumsaltet och kopparsulfat.

Silfversaltet erhålles såsom en hvit amorf fällning af ammoniumsaltet och silfvernitrat.

Ett *hydroklorat* bildas, såsom nyss beskrifvits, men det sönderdelas ganska hastigt vid förvaring i luft.

Kloroplatinatet $C_2N_3H_2 . C_2N_3H_2 + 2\,HCl + PtCl_4 + 2\,H_2O$ erhålles, om man till en varm lösning af bistriazol i vanlig utspädd klorvätesyra sätter något mera än beräknad mängd $PtCl_4$. Vid afsvalning utkristalliserar kloroplatinatet i form af vackra gula nålar. Omkristalliseras ur vanlig utspädd klorvätesyra. Kristallerna äro stora vackra gulröda nålar. Efter upphettning till 130° C. blifva kristallerna gula, sedan de afgifvit sitt kristallvatten.

Analys:

0,2222 gr. exsickatortorkad substans förlorade vid upphettning till 130° C. 0,0141 gr. H_2O samt gaf vid förbränning 0.0742 gr. Pt.

	Beräknadt:	Funnet:
Pt	33,5 %	33,4 %
H_2O	6,2 %	6,1 %

Digitized by Google

Bis-(1)-acetyl-(3)-triazol.



$$CH_3CO \,.\, C_2N_3H \,.\, C_2N_3H \,.\, COCH_3.$$

Denna förening erhålles, om man några timmar kokar bistriazol med öfverskott af acetanhydrid. Efter koncentrering af lösningen erhålles acetylderivatet i form af en hvit kristallmassa. Omkristalliseras ur en blandning af lika vol. acetanhydrid och isättika. Föreningen erhålles ren i form af fina hvita nålar ordnade till bollar. Acetylderivatet sönderdelas långsamt vid upphettning. Vid ungefär 225° C. inträder brunfärgning. Föreningen sönderdelas dessutom vid förvaring i luft samt af vatten och alkohol. Den för analys använda substansen infördes därför, sedan lösningen frånfiltrerats, direkt i exsickator.

Analys:

0,1414 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 46,8 kbcm. kväfgas vid 17° C. och 748 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	38,2 %	38,5 %

Bis-(5)-metyl-(3)-triazol.



$$CH_3 \,.\, C_2N_3H \,.\, C_2N_3H \,.\, CH_3 \,.$$

Cyanhydrazin löses i minsta mängd varmt vatten, och till denna lösning sättes något mera än beräknad mängd acetanhydrid. Därvid inträder en liflig reaktion, under det kondensationsprodukten diacetylcyanhydrazin utkristalliserar i mikroskopiska kristaller, hvilka bilda en grötig massa. Då reaktionen är fullständig, neutraliseras lämpligen med ammoniak. Fällningen frånfiltreras och tvättas med varmt vatten. 5 gr. cyanhydrazin gaf 6 gr. kondensationsprodukt. Vid upphettning till 300° C. förändras ej diacetylcyanhydrazinet.

För triazolkondensation kokas den vid 100° C. torkade kondensationsprodukten med isättika under kylrör. Reaktionen kan påskyndas genom tillsats af acetanhydrid. Då kondensationsprodukten löst sig och lösningen kokar lugnt, är kondensationen afslutad. Den varma lösningen försättes så

Digitized by Google

med litet vatten och afdunstas till stark koncentration. Vid afsvalning erhålles bistriazolen i form af en nästan färglös kristallmassa. För att fullständigt taga vara på föreningen afdunstas till torrhet på vattenbad. För fullständig rening omkristalliseras föreningen ur isättika. Den erhålles därvid i små hvita kristallgyttringar.

Analys:

0,2086 gr. vid 150° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3330 gr. CO_2 och 0,0956 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	43,9 %	43,5 %
H	4,9 %	5,1 %

Bismetyltriazol förändras ej vid upphettning till 325° C. Vid högre temp. sublimerar den. Föreningen är svårlöslig i varm alkohol och mycket svårlöslig i kok. vatten, liksom i kok. vatten surt af ättiksyra. I af mineralsyror surt vatten löses den lätt redan vid vanlig temperatur.

Kalium- och *natrium-salterna* äro i vatten lättlösliga.

Ammoniumsaltet utkristalliseras ur en konc. ammoniakalisk vattenlösning af bismetyltriazol i form af stora fjäderformiga kristaller.

Analys: [1]

0.1543 gr. lufttorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 71,5 kbcm. kväfgas vid 13,6° C. och 755,6 mm. barometertryck.

Beräknadt för:

$$\begin{matrix} NH_4 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C_2N_3\,.\,C_2N_3\,.\!<\!\!\begin{matrix} NH_4 \\ CH_3 \end{matrix}$$

	Beräknadt:	Funnet:
N	56,5 %	55,1 %

Något *kopparsalt* utfaller ej, om en lösning af ammoniumsaltet försättes med kopparsulfat.

Silfversaltet erhålles såsom en halfgenomskinlig geléartad fällning, om en lösning af ammoniumsaltet försättes med silfvernitrat.

Hydrokloratet $CH_3 . C_2N_3H . C_2N_3H . CH_3 + 2\,HCl$ erhålles, om man löser bismetyltriazolen i 50 %-ig ättiksyra, tillsätter

[1] Analys. gaf för låg kväfvehalt på grund af att fören. sönderdelas af den varma kolsyregasen.

Digitized by Google

vanlig utspädd klorvätesyra samt koncentrerar lösningen. Vid afsvalning utkristalliseras ett hydroklorat i form af små färglösa prismatiska kristaller. Saltet är olösligt i isättika.

Analys:

0,1987 gr. exsickatortorkad substans afgaf vid upphettning till 130° C. 0,0612 gr HCl.

	Beräknadt:	Funnet:
HCl	30,8 %	30,8 %

Kloroplatinatet $CH_3 . C_2N_3H . C_2N_3H . CH_3 + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$ erhålles, om man till en lösning af bismetyltriazol i utspädd klorvätesyra sätter något mera än beräknad mängd platinaklorid. Efter lösningens koncentration erhålles kloroplatinatet i form af stora rödgula kristaller. Föreningen omkristalliseras ur utspädd klorvätesyra. Den erhålles därvid i form af stora rödgula prismer.

Analys:

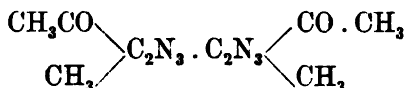
1) 0,2134 gr. exsickatortorkad substans förlorade vid upphettning till 135° C. 0,0135 gr. H_2O och gaf vid glödgning 0,0681 gr. Pt.

	Beräknadt:	Funnet
Pt	31,9 %	31.9 %
H_2O	5,9 %	6,3 %

2) 0,2997 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning efter KLASONS metod 0.4214 gr. AgCl samt 0.0958 gr. Pt.

	Beräknadt:	Funnet:
Cl	34,9 %	34,8 %
Pt	31,9 %	31,9 %

Bis-(1)-acetyl-(5)-metyl-(3)-triazol.



Denna förening erhålles, om man under kylrör kokar motsvarande bistriazol med öfverskott af acetanhydrid. Kondensationen går långsamt. Vid afsvalning erhålles en hvit kristallmassa, som lämpligen tvättas med alkohol. Föreningen omkristalliseras ur alkohol och erhålles därvid i form af

Digitized by Google

fina hvita nålar. Vid upphettning smälter ej föreningen utan den sönderdelas under brunfärgning med början vid ungefär 230° C.

Analys:

0,1503 gr. lufttorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 43,0 kbcm. kväfgas vid 14,3° C. och 765,4 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	33,9 %	34,3 %

Bis-(5)-etyl-(3)-triazol.



$C_2H_5 . C_2N_3H . C_2N_3H . C_2H_5.$

Låter man något mera än beräknad mängd propionsyreanhydrid få inverka på en varm vattenlösning af cyanhydrazin, inträder reaktion under bildning af en hvit fällning. Reaktionen underlättas genom flitig omskakning. När reaktion är fullständig, neutraliseras med ammoniak, hvarefter fällningen frånskiljes lösningen. För rening tvättas densamma noga med varmt vatten.

Den så erhållna produkten torkas vid 100° C., hvarefter den för triazolkondensation kokas med öfverskott af isättika. Reaktionen förlöper tämligen raskt. Efter slutad reaktion afdunstas lösningen, tills kristaller börja afskiljas, hvarefter den lämnas att kallna. Därvid erhålles föreningen såsom en hvit kristallmassa, hvilken tvättas med alkohol. Den renas genom omkristallisering ur isättika, hvarvid bisetyltriazolen erhålles i form af små vårtlika kristaller.

Analys:

0,1714 gr. 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3185 gr. CO_2 och 0,1000 H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	50,0 %	50,6 %
H	6,2 %	6,4 %

Vid upphettning till 325° C. förändras ej bisetyltriazolen, och liksom de förut beskrifna sublimerar den vid högre temperatur. Föreningen löses lätt i isättika, men är svårlöslig äfven i varm alkohol. I benzol och eter är den olös-

Digitized by Google

lig. Den är något löslig i varmt vatten samt redan vid vanlig temp. lättlöslig i vatten surt af mineralsyror.

Kalium- och *natriumsalter* äro i vatten lättlösliga.

Ammoniumsaltet är mycket svårlösligt i vatten. Löses bisetyltriazol i en varm ammoniakalisk vattenlösning, utkristalliserar det vid afsvalning i form af en hvit kristallmassa. Kristallerna äro mikroskopiska.

Hydrokloratet $C_2H_5 . C_2N_3H . C_2N_3H . C_2H_5 + 2HCl$ erhålles, om man löser bisetyltriazol i minsta mängd konc. klorvätesyra samt låter den så erhållna lösningen långsamt afdunsta i exsick. (med kalk och H_2SO_4). Föreningen erhålles därvid i form af tjocka halfgenomskinliga nålar, hvilka icke sönderdelas vid förvaring i luft eller i exsickator.

Analys:

0,1801 gr. exsickatortorkad substans förlorade vid upphettning till 110° C. 0,0496 gr. HCl.

	Beräknadt:	Funnet:
HCl	27,5 %	27,5 %

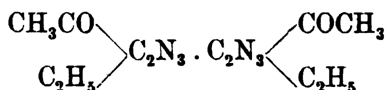
Kloroplatinatet $C_2H_5 . C_2N_3H . C_2N_3H . C_2H_5 + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$ erhålles, om man till en lösning af triazolen i konc. klorvätesyra sätter något mera än beräknad mängd platinaklorid. Föreningen utkristalliserar bäst genom afdunstning af lösningen i exsickator (kalk och H_2SO_4). Kloroplatinatet erhålles då i form af stora rödgula kristaller, hvilka lösas lätt i både konc. och utspädd klorvätesyra.

Analys:

0,2268 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 100—120° C. 0,0139 gr. H_2O samt gaf vid glödning 0,0693 gr. Pt.

	Beräknadt:	Funnet:
Pt	30,4 %	30,5 %
H_2O	5,6 %	6,1 %

Bis-(1)-acetyl-(5)-etyl-(3)-triazol.



Föreningen erhålles, om man kokar motsvarande bistriazolförening med öfverskott af acetanhydrid under kylrör. Kon-

Digitized by Google

densationen går raskt. Efter stark koncentrering af lösningen utkristalliserar acetylderivatet. Löses för omkristallisation i alkohol och kristalliserar därur i form af hvita glänsande nålar. Smältpunkt 185—186° C. Föreningen sönderdelas af kokande vatten.

Analys:

0,1569 gr. lufttorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 41,3 kbcm. kväfgas vid 13,9° C. och 742,3 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	30,4 %	30,7 %

Bis-(5)-isopropyl-(3)-triazol.



$$(CH_3)_2 . CH . C_2N_3H . C_2N_3H . CH(CH_3)_2$$

Kondensationsprodukten diisopropylcyanhydrazin erhålles, om man till en vattenlösning af cyanhydrazin under flitig omskakning så småningom sätter något mera än beräknad mängd isosmörsyreanhydrid. För att vid denna reaktion erhålla godt utbyte afkyles reaktionsmassan med kallt vatten; i annat fall sönderdelas kondensationsprodukten genom den starka upphettningen vid reaktionen. När inverkan är fullständig, tillsättes natriumkarbonat för att göra utfällningen fullständig och underlätta fällningens tvättning med vatten.

Det har lyckats mig, ehuru med mycket dåligt resultat, att kondensera denna kondensationsprodukt, torkad vid 100° C. till bistriazolförening genom långsam upphettning däraf i slutet rör med isättika till 150° C. Vid detta förfaringssätt erhållas emellertid mest sönderdelningsprodukter.

Genom att göra kondensationen i alkalisk lösning på följande sätt erhålles åter bisisopropyltriazol i nästan kvantitativt utbyte.

Man uppvärmer kondensationsprodukten med beräknad mängd $NaOC_2H_5$ i alkohollösning i slutet rör till 105° C. några timmar. Efter afsvalning erhålles Na-saltet af bisisopropyltriazol i form af färglösa blad. I röret finnes ej tryck. Moderluten håller ej något salt. Saltet löses i vatten, hvarefter bistriazolen utfälles med ättiksyra och tvättas med vatten. Föreningen renas genom omkristallisering ur alkohol

försatt med HCl. Den erhålles därvid i form af färglösa hopgyttrade små kristaller.

Analys:

0,1591 gr. vid 130° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3184 gr. CO_2 och 0,1088 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	54,5 %	54,6 %
H	7,3 %	7,6 %

Vid upphettning till 325° C. förändras ej föreningen, men vid högre temperatur sublimerar den. Den är mycket svårlöslig i kokande vatten, alkohol eller isättika. Däremot löses den lätt i vatten surt af mineralsyror.

Kalium- och *natrium-salterna* äro lättlösliga i vatten, men hydrolyseras starkt.

I *ammoniak* är bisisopropyltriazolen mycket litet löslig.

Hydrokloratet $(CH_3)_2CH \cdot C_2N_3H \cdot C_2N_3H \cdot CH \cdot (CH_3)_2 + 2$ HCl erhålles, om man löser motsvarande bistriazol i alkohol + koncentr. HCl. Det erhålles såsom färglösa, hopgyttrade kristaller.

Analys:

0,2130 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 130° C. 0,0539 gr. HCl.

	Beräknadt:	Funnet:
HCl	24,9 %	25,3 %

Kloroplatinatet $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_2N_3H \cdot C_2N_3H \cdot CH \cdot (CH_3)_2 +$ $+ 2\,HCl + PtCl_4$ erhålles, om man till en lösning af bisisopropyltriazol i konc. HCl sätter något mera än beräknad mängd $PtCl_4$ samt låter den så erhållna lösningen afdunsta i exsickator med CaO. Därvid erhålles ett kloroplatinat i form af stora kristaller. Kloroplatinatet löses för omkristallisation i konc. HCl och lämnas att ånyo utkristallisera i samma exsickator. Därvid erhålles kloroplatinatet i form af stora rödgula taflor, hvilka befrias från moderlut, hastigt torkas mellan papper, hvarefter kristallmassa omedelbart införes i exsickator (CaO + konc. H_2SO_4). Iakttages ej största skyndsamhet, sönderflyter saltet. Genast infördt i exsickator är det åter beständigt. Detta kloroplatinat håller ej liksom de föregående 2 mol. H_2O, hvilket framgår däraf att den exsickatortorkade substansen ej förlorar i vikt vid upphett-

Digitized by Google

ning samt däraf att analysen visar det saltet har ofvannämnda sammansättning.

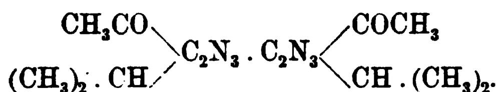
Analys:

1) 0,3315 gr. vid 130° C. torkad substans gaf vid förbränning 0,1031 gr. Pt.

2) 0,4252 gr. vid 130° C. torkad substans gaf vid förbränning med kalk 0,5892 gr. AgCl.

	Beräknadt:	Funnet: 1.	2.
Pt	31,0 %	31,1	— %
Cl	33,8 %	—	34,3 %

Bis-(1)-acetyl-(5)-isopropyl-(3)-triazol.



Föreningen erhålles på vanligt sätt genom att koka motsvarande bistriazolförening med öfverskott af acetanhydrid under kylrör. Den omkristalliseras ur alkohol och erhålles därvid i form af fina, hvitglänsande nålar, hvilka smälta vid 200°—202° C.

Analys:

0,1682 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 39,3 kbcm. kväfgas vid 14,0° C. och 753,2 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	27,6 %	27,7 %

Bis-(5)-fenyl-(3)-triazol.



3 gr. cyanhydrazin + 4 gr. Na_2CO_3 lösas i varmt vatten, och till denna lösning sättas 12 gr. (1½ mol.) benzoylklorid småningom och under kraftig omskakning. Reaktionen är lifig under bildning af en gulhvit fällning. Då all benzoylklorid tillsatts, uppvärmes på vattenbad tills lukten af benzyolklorid fullständigt försvunnit. Man filtrerar och tvättar fällningen mycket noga med kokhett vatten. Utbytet blef 5 gr.

Digitized by Google

För bistriazolkondensation uppvärmes den vid 100° C. torkade kondensationsprodukten med beräknad mängd natriumalkoholat och alkoholisk lösning i slutet rör till 120—130° C. ungefär 8 timmar. Vid experimentet användes så mycket alkohol, att man vid rörets omskakning erhåller ett tunnflytande innehåll. Vid afsvalning erhålles en gulhvit kornig massa, och vid rörets öppnande visar sig intet tryck. Rörinnehållet löses i varmt vatten, filtreras, om så behöfs, och i filtratet fälles bisfenyltriazolen med ättiksyra. Fällningen frånskiljes lösningen och tvättas noga med varmt vatten. För rening löses föreningen i isättika försatt med konc. HCl, hvarvid den erhålles i form af en hvitglänsande kristallmassa. Under mikroskopet visade sig kristallerna utgöras af nålar.

Analys:

0,1700 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,4172 gr. CO_2 och 0,0734 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	66,6 %	67,0 %
H	4,2 %	4,8 %

Bisfenyltriazol förändras i likhet med de förut beskrifna föreningarna icke vid upphettning till 325° C., och sublimerar vid högre temp. Den är olöslig i vatten, alkohol och benzol. Likaledes är den olöslig i vatten surt af mineralsyror. Den är svårlöslig i varm isättika.

Kalium- och *natrium-salterna* äro lättlösliga i vatten.

Ammoniumsaltet är svårlösligt i vatten. Löses bisfenyltriazol i stort öfverskott af varm utspädd ammoniak, utkristalliserar det vid afsvalning i form af mikroskopiska sexsidiga prismer.

Hydrokloratet $C_6H_5 . C_2N_3H . C_2N_3H . C_6H_5 + 2\,HCl + 4\,H_2O$ erhålles, om man löser motsvarande bistriazol i isättika + konc. HCl. Det erhålles därvid, såsom nyss nämnts, i form af en hvitglänsande kristallmassa, bestående af mikroskopiska nålar. Hydrokloratet sönderdelas af vatten.

Analys:

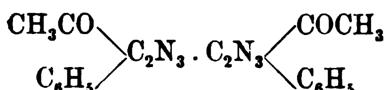
1) 0,2650 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 120° C. 0,0878 gr. HCl + H_2O.

Digitized by Google

2) 0,2297 gr. lufttorkad substans gaf efter förbränning med klorfri kalk[1] 0,1557 gr. AgCl.

	Beräknadt:	Funnet:
$HCl + H_2O$	33,5 %	33,1 %
HCl	16,8 %	17,2 %

Bis-(1)-acetyl-(5)-fenyl-(3)-triazol.



Denna förening erhålles, om man kokar motsvarande bistriazolförening med öfverskott af acetanhydrid. Reaktionen går långsamt. Då den är fulländad, lämnas lösningen att svalna, hvarvid acetylderivatet erhålles såsom en hvit kristallmassa. Kristallerna visade sig vid mikroskopering hafva två rombiska, parallela ytor. Smältpunkt 204—205° C.

Analys:

0,1709 gr. lufttorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 32,4 kbcm. kväfgas vid 16,5° C. och 773,2 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	22,6 %	22,8 %

Kondensation af klorkolsyreetyleter med cyanhydrazin.

Om man till en vattenlösning af cyanhydrazin sätter något mera än beräknad mängd klorkolsyreetyleter, inträder en liflig reaktion, under det att en hvit kristallmassa afskiljes. Reaktionen underlättas genom kraftig omskakning. Den så bildade fällningen löses så småningom, så att, då all lukt af kolsyreetyleter försvunnit, allt löst sig. Den varma lösningen neutraliseras därefter med ammoniak, hvarvid kondensationsprodukten kristallinisk utfaller. Den omkristalliseras ur alkohol och erhålles därvid i form af mikroskopiska spetsiga nålar. Föreningen förändras ej vid upphettning till 300° C.

[1] Kalken innehöll så små spår af Cl, att jag ej ansåg nödigt göra bestämning däraf.

Digitized by Google

Analys:

0,1638 gr. vid 130° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,2213 gr. CO_2 och 0,0898 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	36,9 %	36,8 %
H	6,2 %	6,1 %

Bis-(5)-oxi-(3)-triazol.



$HO . C_2N_3H . C_2N_3H . OH.$

Den nyss beskrifna kondensationsprodukten löses i något öfverskott af 9-%-ig kalilut, och den så erhållna lösningen upphettas några timmar i slutet rör till ungefär 130° C. Efter afsvalning öppnas röret, i hvilket intet tryck finnes, och lösningen neutraliseras med ättiksyra. Bisoxitriazolen utfaller då som ett gulhvitt pulver. Då föreningen är olöslig i alla syror och organiska lösningsmedel, sökte jag rena den genom lösning i kalilut och utfällning med klorvätesyra. Vid upphettning till 325° C. förändras ej substansen.

Analys:

0,1640 gr. vid 130° torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,1786 gr. CO_2 och 0,0428 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	28,6 %	29,7 %
H	2,4 %	2,9 %

Kaliumsalt af Bis-(3)-triazol-(5)-karbonsyra.



$KOOC . C_2N_3H . C_2N_3H . COOK.$

Bismetyl- eller bisetyl-triazol försättes med öfverskott af 50-%-ig kalilut samt uppvärmes på vattenbad. Därtill sättes så småningom en varm konc. lösning af kaliumpermanganat, så länge affärgning äger rum. När permanganatet ej längre affärgas, tillsättes litet alkokol, så att fullständig affärgning äger rum. Man utspäder med vatten och filtrerar. Mangansuperoxiden utkokas noga med vatten. Det rätt utspädda filtratet surgöres med ättiksyra, hvarvid en kristallinisk fällning så småningom bildas. För fullständig utfäll-

Digitized by Google

ning låter man lösningen stå cirka 12 tim. Därefter afsuges lösningen, och fällningen tvättas noga med alkohol. För rening omkristalliseras den ur vatten. Kaliumsaltet af bistriazolkarbonsyra erhålles därvid i form af fina hvitglänsande nålar.

Analys:

1) 0,2095 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,1460 gr. CO_2 och 0,0359 gr. H_2O.

Detta gör 0,03982 gr. C; därtill skall läggas 0,0079 gr. C, som kalit kvarhåller.

	Beräknadt för: $(KO_2C . C_2N_3H)_2 + H_2O$.	Funnet:
C	22,6 %	22,8 %
H	1,2 %	1,9 %

2) 0,2398 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid glödgning med H_2SO_4 [1] 0,1392 gr. K_2SO_4.

	Beräknadt för: $(KO_2C . C_2N_3H)_2$	Funnet:
K	26,1 %	26,1 %

Acetylderivat af Bis-(3)-triazol-(5)-karbonsyra. [2]

Föreningen erhålles genom långvarig kokning af vid 100° C. torkadt kaliumsalt med mycket stort öfverskott af acetanhydrid. Då saltet fullständigt löst och lösningen kokar lugnt, låter man den svalna. Acetylderivatet utkristalliserar därvid. Kristallerna befrias från moderluten samt tvättas med kall isättika. Därefter omkristalliseras föreningen ur en blandning af lika volymer isättika och acentanhydrid. Föreningen erhålles därvid i godt utbyte, då den i lösningsmedlet är i värme lättlöslig, i köld olöslig. För torkning införes substansen i exsick. (kalk och H_2SO_4).

Analys:

1) 0,1959 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3090 gr. CO_2 och 0,0620 gr. H_2O.

---

[1] Fresenius: Anleit. zur quant. chem. Anal. I: 216.

[2] Analyserna å acetyl- och benzoyl-derivaten gifva varierande värden.

Digitized by Google

2) 0,1925 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3049 gr. CO_2 och 0,0625 gr. H_2O.

Funnet af analys 1.: 43,0 % C ocn 3,5 % H samt af analys 2.: 43,2 % C och 3,7 % H.

3) 0,3281 gr. exsickatortorkad substans gaf efter uppvärmning på vattenbad med utspädd HCl och därefter företagen upphettning till 140° C. 0,2030 gr. bistriazolkarbonsyra.

Funnet: 61,9 % bistriazolkarbonsyra.

Kokar man acetylderivatet med alkohol eller isättika, äger först upplösning rum. Fortsättes kokningen emellertid några ögonblick därefter, sönderdelas föreningen och karbonsyran utfaller.

Benzoylderivatet af Bis-(3)-triazol-(5)-karbonsyra.[1]

Föreningen erhålles, om man kokar vid 100° C. torkadt kaliumsalt med stort öfverskott af benzoylklorid. Då saltet fullständigt lösts, är reaktionen slut. Man filtrerar och låter filtratet kallna för kristallisation. Då benzoylderivatet utkristalliserat, afhälles lösningen och den erhållna kristallmassan tvättas först med eter, så med alkohol och till sist med vatten. Benzoylderivatet erhålles på detta sätt i form af en svagt grågul kristallmassa. Under mikroskopet visade sig kristallerna vara trekantiga prismer. Smältpunkt 208—210° C.

Benzoylderivatet sönderdelas ej så lätt som acetylderivatet. Så tål det tvättning med kallt vatten och är en luftbeständig förening. Vid kokning med vatten sönderdelas det ytterst långsamt äfven vid närvaro af mineralsyror. Jag har dock fullständigt sönderdelat detsamma genom uppvärmning i öppen skål på vattenbad med isättika och konc. HCl. För att fullständigt bortskaffa all benzoesyra måste man dock flere gånger afdunsta till torrhet med isättika och konc. HCl.

Analys:

1) 0,2245 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,5087 gr. CO_2 och 0,0741 gr. H_2O.

Funnet: 61,8 % C och 3,7 % H.

---

[1] Se not 2 föregående sida.

Digitized by Google

2) 0,3435 gr. exsickatortorkad substans gaf vid uppvärmning med isättika och konc. HCl i platinaskål å vattenbad och därefter företagen upphettning i torkskåp till 140° C. 0,1257 gr. bistriazolkarbonsyra.

Funnet: 36,6 % bistriazolkarbonsyra.

Bis-(3)-triazol-(5)-karbonsyra.



$HOOC . C_2N_3H . C_2N_3H . COOH .$

Karbonsyran erhålles, om man kokar acetylderivatet med vatten. Den erhålles därvid såsom ett hvitt pulver. Den renas bäst genom omkristallisering ur en blandning af 2 vol. isättika och 1 vol. vanlig utspädd klorvätesyra. Därvid erhålles dess hydroklorat i form af nästa färglösa blad. Karbonsyran själf, hvilken erhålles vid upphettning af hydrokloratet, är hvit.

Analys:

0,1890 gr. vid 140° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,2254 gr. CO_2 och 0,0408 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	32,1 %	32,4 %
H	1,8 %	2,4 %

Karbonsyran är mycket svårlöslig i varm isättika samt kristalliserar därur i små mikroskopiska kristaller. Den är olöslig i vatten och alkohol samt förändras ej vid upphettning till 325° C.

Hydrokloratet $HOOC . C_2N_3H . C_2N_3H . COOH + 2\,HCl$ erhålles, såsom nyss nämnts, i form af nästan färglösa blad.

Analys:

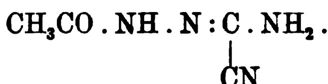
1) 0,1277 gr. lufttorkad substans gaf efter förbränning med kalk 0,1935 gr. AgCl.

2) 0,2143 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 140° C. 0,0521 gr. HCl.

	Beräknadt:	Funnet: 1.	2.
HCl	24,6 %	24,9 %	24,3 %

Digitized by Google

Dicyanacetylhydrazid.



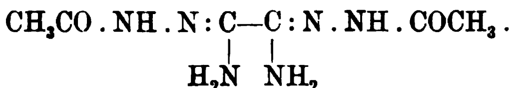
1 viktsdel acetylhydrazid[1] löses i 2 viktsdelar H_2O, och lösningen afkyles i isvatten. I den så afkylda lösningen inledes cyangas (af cyankvicksilfver genom upphettning). Så småningom börja kristaller afskiljas i lösningen. Afkylningen afbrytes nu under fortsatt cyangasinledning samt omröring af lösningen. När lösningen antager en gul färgton, afbrytes cyangasinledningen och lösningen afkyles på nytt i isvatten. Man låter den därpå stå i köldblandningen några timmar, under det man emellanåt kraftigt omskakar densamma. Den därvid erhållna kristallmassan frånskiljes så lösningen samt tvättas med litet 50-%-ig alkohol. För rening omkristalliseras föreningen ur alkohol, däri den dock är mycket svårlöslig. Erhålles därvid i form af gulbruna blad, hvilka under sönderdelning smälta vid 204—205° C.

Analys:

0,1561 gr. vid 100° torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 57,8 kbcm. kväfgas vid 13,1° C. och 768,5 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	44,4 %	44,7 %

Diacetylcyanhydrazin.



Beräknade mängder dicyanacetylhydrazid och acetylhydrazid upphettas långsamt till 100° C. i slutet rör och alkoholisk lösning. Efter några timmars upphettning och afsvalning erhålles den sökta föreningen i form af ett gulhvitt pulver. Göres uppvärmning mycket långsamt, märkes vid öppnandet intet tryck och obetydlig lukt af cyan. Sub-

[1] I. 51: 185.

Digitized by Google

stansen tvättas noga med alkohol och omkristalliseras sedan ur vatten efter utkokning med blodlutskol. Erhålles därvid i form af matta genomskinliga nålar.

För bistriazolkondensation kokas den så erhållna vid 100° C. torkade produkten med acetanhydrid. I öfrigt förfares enligt beskrifning öfver bismetyltriazols framställning. Hydrokloratet framställdes och analyserades.

Analys:

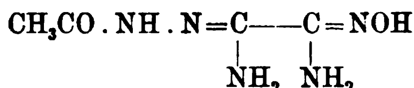
1) 0,2143 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 150° C. 0,0658 gr. HCl.

	Beräknadt för:	Funnet:
$CH_3 . C_2N_3H . C_2N_3H . CH_3 + 2 HCl.$		
HCl	30,8 %	30,7 %

2) 0,1485 gr. vid 150° torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,2401 gr. CO_2 och 0,0708 gr. H_2O.

	Beräknadt för:	Funnet:
$CH_3 . C_2N_3H . C_2N_3H . CH_3$		
C	43,9 %	44,1 %
H	4,9 %	5,3 %

Amidoximen af dicyanacetylhydrazid.



Föreningen erhålles, om man till en varm alkohollösning af dicyanacetylhydrazid sätter beräknad mängd hydroxylamin (af klorhydratet + Na_2CO_3) löst i minsta mängd vatten. Man afdunstar alkoholen i en öppen skål på vattenbad under vattentillsättning. Då alkoholen afdunstat, låter man lösningen kallna. Därvid erhålles amidoximen i form af en bladig kristallmassa, hvilken tvättas med vatten. Föreningen renas genom omkristallisation ur vatten. Den erhålles därvid i form af glänsande, glimmerliknande tunna stafvar, hvilka under sönderdelning smälta vid 202° C. Föreningen kristalliserar med 1 mol. kristallvatten, hvilket bortgår vid 90° C.

Analys:

0,2091 gr. vid 90° C. torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 79,0 kbcm. kväfgas vid 16,5° C. och 750,7 mm. barometertryck.

Digitized by Google

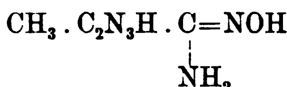
	Beräknadt för: $C_4H_9O_2N_5$	Funnet:
N	44,0 %	44,2 %

0,2363 gr. lufttorkad substans förlorade vid upphettning till 90° C. 0,0248 gr. H_2O.

	Beräknadt för: $C_4H_9O_2N_5 + H_2O$	Funnet:
H_2O	10,2 %	10,5 %

Föreningen löses lätt i varmt vatten samt i alkohol. Den ger med $FeCl_3$ amidoximreaktion.

Metyltriazolamidoxim.



Föregående amidoxim af dicyanacetylhydrazid upphettades i slutet rör med beräknad mängd (1 mol.) $NaOC_2H_5$ i alkoholisk lösning till 110° C. under några timmar. Efter afsvalning öppnades röret, i hvilket intet tryck och obetydlig lukt af ammoniak kunde märkas, hvarefter rörinnehållet efter surgöring med ättiksyra afdunstades till torrhet på vattenbad i en öppen skål. Då all lukt af ättiksyra försvunnit, hvilket naturligen påskyndas, om den till torrhet å vattenbad afdunstade lösningen upphettas i torkskåp till 100° C., behandlas den afsvalnade gulhvita återstoden med vatten. Efter filtrering och tvättning med vatten löses den kvarvarande massan för omkristallisation i vatten. Föreningen erhålles därvid ren i form af färglösa nålar, hvilka under sönderdelning smälta vid 212° C.

Analys:

0,1838 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,2301 gr. CO_2 och 0,0848 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	34,0 %	34,2 %
H	5,0 %	5,1 %

Föreningen är olöslig i vatten vid vanlig temperatur och något svårlösligare än föregående oxim i kokande vatten. Den ger med järnklorid amidoximreaktion.

Digitized by Google

Bismetyltriazol.


$CH_3 . C_2N_3H . C_2N_3H . CH_3$

Metyltriazolamidoxim upphettas i slutet rör med beräknad mängd acetylhydrazid i alkohollösning under några timmar till 110—115° C. Efter afsvalning erhålles den sökta föreningen i form af hvita nålar. Intet tryck visade sig vid rörets öppnande. Föreningen renades genom omkristallisation ur isättika.

Analys:

0,1982 gr. vid 150° C. torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,3183 gr. CO_2 och 0,0928 gr. H_2O.

	Beräknadt:	Funnet:
C	43,9 %	43,8 %
H	4,9 %	5,2 %

Af föreningen framställdes och analyserades det karakteristiska *kloroplatinatet*, hvilket erhölls på vanligt sätt i form af stora rödgula prismer af formeln $(CH_3C_2N_3H)_2 + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$.

Analys:

0,1650 gr. exsickatortorkad substans afgaf vid upphettning till 135° C. 0,0114 gr. H_2O samt gaf vid förbränning 0,0521 gr. Pt.

	Beräknadt:	Funnet·
Pt	31,9 %	31,6 %
H_2O	5,9 %	6,1 %

Framställning af cyanhydrazin.

Rubeanväte löses i kokande alkohol, och till denna varma lösning sättes beräknad mängd hydrazinhydrat. Vid tillsättningen af hydrazinhydratet förfar man tillräckligt försiktigt att lösningen ej pöser öfver på grund af den lifliga svafvelväteutvecklingen. Då allt hydrazinhydrat tillsatts, försvinner lösningens intensiva röda färg så att den blir svagt gulfärgad. Den varma lösningen lämnas nu att kallna under flitig omröring för att underlätta svafvelvätebortgången och

Digitized by Google

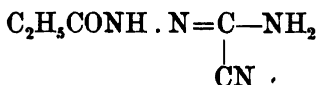
påskynda utkristalliserandet af cyanhydrazinet. När lösningen är kall och kristallmassan fullständigt afskilts afsuges lösningen och massan tvättas med alkohol och äfven med en blandning af alkohol och eter. Därvid erhålles föreningen ren för synteser i form af en nästan färglös kristallmassa.

Analys:

0,1141 gr. exsickatortorkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 68,3 kbcm. kväfgas vid 15,6° C. och 758,2 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	70,7 %	71,0 %

Dicyanpropionylhydrazid.



$$C_2H_5CONH\,.\,N{=}C{-}NH_2 \quad (C{-}CN)$$

Vid framställning af denna förening utgick jag från propionylhydrazid, hvilken sistnämnda förening jag erhöll genom att i slutet rör till 150° C. upphetta beräknade mängder propionsyreetyleter och hydrazinhydrat (50 %-ig lösning). Propionylhydraziden befriades i vakuum från alkohol. Den utkristalliserar mycket svårt.

Vid framställningen af dicyanpropionylhydrazid använde jag propionylhydrazid, som endast delvis kristalliserat, och som i öfrigt var en tjockflytande vätska. Denna utspäddes med litet H_2O och afkyldes till cirka 20° C. Därefter inleddes cyangas, under det temp. i lösningen småningom sänktes till ungefär 10° C. Den sökta föreningen erhålles därvid i form af en hvitgul kristallmassa. För rening omkristalliserades föreningen ur alkohol. Den erhölls därvid i vårtlika kristallgyttringar.

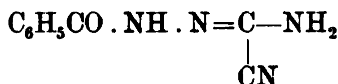
Analys:

0,1883 gr. vid 100° C. torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 64,0 kbcm. kväfgas vid 14,6° C. och 755,3 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
N	40,0 %	40,3 %

Digitized by Google

Dicyanbenzoylhydrazid.



I en vattenlösning af benzoylhydrazid[1] inledes cyangas, under det man tillser att lösningens temp. därvid hålles mellan 10° och 15° C. Dicyanföreningen erhålles därvid så småningom i form af en hvit kristallmassa. När utfällningen blifvit riklig, afbrytes cyangasinledningen och kärlet tillslutes samt lämnas att stå i isvatten några timmar. Det omskakas därunder då och då. På detta sätt erhålles en tjock hvit fällning af dicyanbenzoylhydrazid, hvilken frånskiljes lösningen och tvättas med vatten. Inleder man i den från fällningen skilda lösningen cyangas på nytt samt därvid förfar på samma sätt, erhålles mera dicyanförening. De sist erhållna kristallerna äro emellertid gulfärgade. Föreningen omkristalliseras ur alkohol, däri den är tämligen löslig. Den kristalliserar därvid i form af fina, gulhvita nålar, samlade till bollar, hvilka under sönderdelning smälta vid 194°—195° C.

Analys:

1) 0,2143 gr. vid 80° torkad substans gaf vid förbränning med syrgas i öppet rör 0,4495 gr. CO_2 och 0,0906 gr. H_2O.

2) 0,2021 gr. vid 80° torkad substans gaf vid förbränning med kopparoxid 50,4 kbcm. kväfgas vid 15,8° C. och 758,0 mm. barometertryck.

	Beräknadt:	Funnet:
C_9	57,4	57,2
H_8	4,3	4,7
N_4	29,8	29,5
O	8,5	—
	100,0	

[1] Journ. für prakt. Chem. 50: 295.

Tryckt den 7 juli 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Über Katalyse von Aethylacetat durch Salpetersäure bei Gegenwart von Alkalinitraten

von

HARALD LUNDÉN.

Mitgeteilt am 11. Mai 1904 durch P. KLASON und S. ARRHENIUS.

Es ist lange bekannt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker und bei der Katalyse von Estern mittels Säuren oder bei der Saponifikation durch Basen durch Zusatz von Neutralsalzen verändert wird. Man nennt diese Wirkung Neutralsalzwirkung. Alkalinitrate und Alkalichloride haben bei der Zuckerinversion ungefähr denselben Einfluss[1], bei der Saponifikation von Aethylacetat durch Kali- oder Natronlauge aber haben jene eine verzögernde, diese eine beschleunigende Wirkung[2]. Bei der Katalyse von Estern mittels Säuren hat man nur den Einfluss von Chloriden untersucht. Ich habe deshalb nach Aufforderung des Herrn Dr. EULER einige Versuche über den Einfluss von Alkalinitraten bei der Katalyse von Aethylacetat durch Salpetersäure gemacht.

---

[1] ARRHENIUS: Zeit. f. phys. Ch. 4, 240 (1889). SPOHR: Journ. f. prakt. Ch. (Neue Folge) 32,54.

[2] ARRHENIUS: Zeit. f. phys. Ch. 1, 110 (1887). Siehe auch Zeit. f. phys. Ch. 32,357 (1900).

Digitized by Google

Die Versuchsmetode war im wesentlichen die in »OSTWALD-LUTHER: Physiko-chemische Messungen» beschriebene. 25 $\overline{cm}^3$ Salpetersäure von bekannter Normalität wurden mit 25 $\overline{cm}^3$ Wasser — bez. Salzlösung — verdünnt. Nachdem die Mischung die Temperatur des Thermostaten angenommen hatte, wurden 50 $\overline{cm}^3$ gleichfalls vorgewärmte Esterlösung zugesetzt. Korrektionen wegen Kontraktion bei Zusatz von Salzlösungen und wegen der Wärmeausdehnung wurden auf Grund ihres äusserst geringen Betrages nicht angebracht. Die Temperatur konnte in der Nähe von 25° auf 0.°02 konstant gehalten werden. Die Konstanten wurden mittels der ARRHENIUS'schen Temperaturformel mit dem Exponential-Koëffizienten 8695[1] auf die Temperatur 25° reduziert. Weil Unregelmässigkeiten im Anfang des Reaktionsverlaufes leicht eintreffen können, machte ich die erste Titrierung nach ungefähr einer Stunde. Die Titrierungen wurden so ausgeführt, dass jedes Mal 5 $\overline{cm}^3$ herausgenommen und auf Eis pipettiert wurden. Die Zeit, bei welcher die Ausströmung begann, wurde notiert. Baryumhydroxyd wurde als Titrierflüssigkeit angewandt.

In den folgenden Tabellen ist unter der Rubrik »Zeit» die Zeit in Minuten und unter »$\overline{cm}^3$» das Anzahl Kubikcentimetern Baryt angegeben, die für Neutralisation von 5 $\overline{cm}^3$ der Reaktionsmischung nötig waren. Auf der rechten Seite dieser Kolumne stehen die Reaktionskonstanten — mit 10^5 multipliciert — die nach der Formel ausgerechnet sind:

$$K = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{A - x_1}{A - x_2},$$

in welche K die Reaktionsgeschwindigkeit, x_1 bez. x_2 die Anzahl der Kubikcentimeter, die für Neutralisation zur Zeit t_1 bez. t_2 nötig waren und A den Schlusstiter bedeutet. In den Tabellen ist dieser neben dem Zeichen ∞ in der Zeitkolumne angegeben. Der Bequemlichkeit halber habe ich bei der Ausrechnung dekadische Logarithmen benutzt.

[1] PRICE: Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh. 1899 N:o 9 p. 932.

Digitized by Google

Reaktionsmischung: 0,493 HNO_3 + 0,24 Aethylacetat. Temp. 24.°93.

Zeit.	$\overline{cm}^3$	$x_1 = 29,86$	$x_1 = 30,85$	$x_1 = 30,05$	$x_1 = 32,63$
0	29,86				
30,4	30,85				
72,85	32,05				
94,65	32,63	139,5			
115,15	33,10	138,2	137,5		
176,85	34,37	138,4	137,9	137,7	
217,5	35,10	138,2	137,7	137,6	136,6
244,0	35,52			Mittel	138,0
∞	40,34			» für 25°	138,9

Hier habe ich nicht alle Konstanten, die berechnet werden können, mitgenommen, denn solche, bei welchen die Differenz $x_2 — x_1$ klein ist, sind natürlich unsicher.

Reaktionsmischung: 0,493 HNO_3 + 0,24 Aethylacetat. Temp. 24.°78.

Zeit.	$\overline{cm}^3$	$x_1 = 29,66$	$x_1 = 32,10$	$x_1 = 33,78$
0	29,66	137,6		
89,4	32,10	136,3	135,0	
171,65	33,78	136,7	136,1	137,5
245,3	34,98		Mittel	136,5
∞	39,55		» für 25°	139,5

Mittel für 0,493 HNO_3 bei 25° *139,2.*

Reaktionsmischung: 0,25 HCl + 0,24 Aethylacetat. Temp. 24.°93.

Zeit.	$\overline{cm}^3$	$x_1 = 15,39$	$x_1 = 15,78$	$x_1 = 16,38$	$x_1 = 16,80$
0	15,39				
22,0	15,78				
52,75	16,38				
78,0	16,80	72,89			
101,25	17,22	71,16	72,08		
124,45	17,55	71,66	72,37	71,18	
170,4	18,26	71,68	72,31	71,27	71,85
189,15	18,53			Mittel	71,8
∞	27,10			» für 25°	*72,3*

Digitized by Google

Ein Versuch mit 0,25 HCl + 0,25 NaCl gab eine Konstante gleich *77,3* als Resultat.

Betreffs der Versuchsfehler kann folgendes gesagt werden: Jedesmal, wenn man einen Teil der Reaktionsmischung wegnimmt, muss man die Flasche öffnen, der leere Raum im Reaktionsgefäss wird immer vergrössert, und die Konzentration des Esters nimmt durch Verdunstung ab. Der wichtigste Fehler, der dadurch hervorgerufen wird, liegt in *A*. Dies kann einen methodischen Fehler verursachen. Ich habe deshalb auf folgende Weise gearbeitet. Die Reaktionsflüssigkeit wurde auf dieselbe Weise wie vorher bereitet, aber dann in 5 Kölbchen von ungefähr 15 $\overline{cm}^3$ Inhalt mittels einer Anordnung übergeführt, die einer Spritzflasche ähnelt. Im ersten und letzten Fläschchen wurde der Endtiter bestimmt. Man öffnet also diese Fläschen nicht früher als man den Schlusstiter ermitteln will. Jede in den Tabellen unter $\overline{cm}^3$ angegebene Zahl ist das Mittel aus zwei Bestimmungen. Der Konstanten, die zu der grössten Zeit gehört (siehe die folgenden Tabellen) habe ich bei der Berechnung des Mittelwertes ein doppelt so grosses Gewicht gegeben als den beiden anderen, denn bei jenen ist auch die Differenz $x_2 - x_1$ doppelt so gross. In den folgenden Versuchen war die Normalität des Esters ungefähr 0,14.

Reaktionsmischung: 0,2844 HNO_3. Temp. 25°.01.

Zeit.	$\overline{cm}^3$		
0	34,72		
149,1	37,91		
300,5	40,37	81,07	
∞	47,83	81,32	81,62
∞	47,87		
		Mittel	81,33
Mittel	47,85	» für 25°	*81,25*

Reaktionsmischung: 0,2825 HNO_3. Temp. 25°.01.

Zeit.	$\overline{cm}^3$			Zeit.	$\overline{cm}^3$		
0	30,98			0	33,74		
147,5	33,98			169,1	37,41		
324,8	36,67	80,07		307,8	39,66	80,28	
∞	43,56	80,32	80,53	∞	47,39	80,00	79,78
∞	43,60	Mittel	80,31	∞	47,45	Mittel	80,00
Mittel	43,58	» für 25°	80,23	Mittel	47,42	» für 25°	79,92

Mittel für 0,2825 HNO_3 bei 25° *80,1*.

Digitized by Google

Reaktionsmischung: 0,2825 HNO_3 + 0,5 KNO_3.

Temp. 25°.01. — Temp. 24°.98.

Zeit.	cm³			Zeit.	cm³		
0	33,59			0	34,36		
167,4	37,44			152,3	37,73		
318,4	40,02	84,71		293,0	40,11	83,91	
∞	47,39	85,38	86,13	∞	47,54	84,61	85,37
∞	47,43	Mittel	85.40	∞	47,61	Mittel	84,63
Mittel	47,41	» für 25°	85,31	Mittel	47,58	» für 25°	84,80

Mittel für 0,2825 HNO_3 + 0,5 KNO_3 bei 25° *85,1*.

Reaktionsmischung: 0,2825 HNO_3 + 0,5 $NaNO_3$.

Temp. 25°.01. — Temp. 24°.98.

Zeit.	cm³			Zeit.	cm³		
0	34,14			0	34,86		
167,9	37,87			157,7	38,25		
320,6	40,31	85,51		298,3	40,47	85,43	
∞	47,36	84,90	84,22	∞	47,54	84,78	84,04
∞	47,43	Mittel	84,88	∞	47,60	Mittel	84,75
Mittel	47,39	» für 25°	84,80	Mittel	47,57	» für 25°	84,92

Mittel für 0,2825 HNO_3 + 0,5 $NaNO_3$ bei 25° *84,9*.

Reaktionsmischung: 0,1422 HNO_3.

Temp. 24°.48. — Temp. 25°.01.

Zeit.	cm³			Zeit.	cm³		
0	17,00			0	17,17		
258,3	20,02			239,5	20,14		
453,3	21,92	38,35		479,5	22,56	40,65	
∞	31,78	38,68	39,13	∞	31,93	41,05	41,45
∞	31,83	Mittel	38,71	∞	31,99	Mittel	41,05
Mittel	31,81	» für 25°	40,72	Mittel	31,96	» für 25°	41,01

Temp. 25°.01. — Temp. 25°.01.

Zeit.	cm³			Zeit.	cm³		
0	15,93			0	17,19		
241,8	18,69			242,4	20,11		
486,6	20,98	40,24		495,8	22,62	39,80	
∞	29,65	40,85	41,45	∞	31,82	40,57	41,32
∞	29,71	Mittel	40,85	∞	31,88	Mittel	40,57
Mittel	29,68	» für 25°	40,81	Mittel	31,85	» für 25°	40,53

Mittel für 0,1422 HNO_3 bei 25° *40,8*.

Digitized by Google

Reaktionsmischung: 0,1422 + 0,5 KNO_3. Temp. 25°.01.

Zeit.	cm^3		
0	17,41		
242,9	20,41		
494,9	22,92	41,97	
∞	31,70	42,60	43,20
∞	31,79	Mittel	42,59
Mittel	31,75	» für 25°	42,55

Zeit.	cm^3		
0	17,88		
229,8	20,71		
448,8	22,85	42,54	
∞	31,88	42,28	41,99
∞	31,96	Mittel	42,28
Mittel	31,92	» für 25°	42,24

Zeit.	cm^3		
0	16,15		
244,7	19,00		
481,1	21,22	42,05	
∞	29,63	42,47	42,90
∞	29,69	Mittel	42,48
Mittel	29,66	» für 25°	42,44

Mittel für 0,1422 HNO_3 + 0,5 KNO_3 bei 25° *42,4*.

Reaktionsmischung: 0,1422 HNO_3 + 0,5 $NaNO_3$. Temp. 25°.01.

Zeit.	cm^3		
0	17,64		
243,8	20,62		
494,3	23,05	42,60	
∞	31,62	42,87	43,15
∞	31,67	Mittel	42,87
Mittel	31,65	» für 25°	42,83

Zeit.	cm^3		
0	16,47		
238,8	19,17		
479,3	21,39	41,69	
∞	29,61	42,32	42,97
∞	29,69	Mittel	42,33
Mittel	29,65	» für 25°	42,29

Mittel für 0,1422 HNO_3 + 0,5 $NaNO_3$ bei 25° *42,6*.

Reaktionsmischung: 0,1321 HCl. Temp. 25°.01.

Zeit.	cm^3		
0	15,16		
221,3	17,52		
446,8	19,49	38,05	
∞	28,53	37,97	37,90
∞	28,57	Mittel	37,97
Mittel	28,55	» für 25°	37,93

Zeit.	cm^3		
0	14,78		
239,2	17,39		
482,6	19,55	38,09	
∞	28,54	38,20	38,29
∞	28,60	Mittel	38,20
Mittel	28,57	» für 25°	38,16

Mittel für 0,1321 HCl bei 25° *38,05*.

Digitized by Google

Reaktionsmischung: 0,2642 HCl. Temp. 25°.01.

Zeit	$\overline{\text{cm}}^3$			Zeit	$\overline{\text{cm}}^3$		
0	29,70			0	29,12		
147,3	32,60			147,0	32,19		
295,2	34,90	76,15		300,1	34,63	77,14	
∞	42,43	77,17	76,41	∞	42,43	76,95	76,75
∞	42,44	Mittel	76,73	∞	42,52	Mittel	76,95
Mittel	42,44	» für 25°	76,65	Mittel	42,48	» für 25°	76,83

Mittel für 0,2642 HCl bei 25° *76,7*.

Bei der Berechnung der Erhöhung, die ein Salz verursacht, muss man in Betracht ziehen, dass der Dissociationsgrad der Säure herabgesetzt und also die Wasserstoffionkonzentration vermindert wird. Die Konstanten sollten also kleiner werden, wenn man ein Salz zusetzt. Die Berechnungsweise, die ich benutzt habe, um die Verminderung des Dissociationsgrades zu berechnen, ist dieselbe die Kay angewandt hat[1]. Den Dissociationsgrad der Säuren habe ich nach den Werten der Leitfähigkeiten, die in »Kohlrausch-Holborn: Leitvermögen der Elektrolyte» angegeben sind, denjenigen der Salze nach den Versuchen Kohlrausch's[2] berechnet. Als Wert von Λ_0 für Wasserstoff habe ich die Zahl 318 angewandt. Bei Berechnung der Erhöhung durch das Salz wurde auf eine Weise, die von Arrhenius[3] angegeben ist, verfahren. Man nimmt an, dass die Reaktionskonstante in dem Gebiet, welches die Dissociationsgradsverminderung umfasst, der Wasserstoffionkonzentration proportional ist. Wenn also α_1 bez. α_2 der Dissociationsgrad der Säure ohne Zusatz bez. der Säure bei Gegenwart von Salz ist, und wenn K_1 bez. K_2 die Konstanten der Säure ohne Zusatz bez. der Säure bei Gegenwart von Salz ist, so ist die prozentische Erhöhung

$$100 \frac{K_2 - K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}{K_1 \frac{\alpha_2}{\alpha_1}}$$

[1] Proc. of the R. Soc. of Edinburgh *22* (1898—99) p. 502.
[2] Sitz-ber. d. Akad. d. W. zu Berlin 1900 p. 1003 und 1902 p. 574.
[3] Zeit. f. phys. Ch. **4**, 236 (1889).

Digitized by Google

Rechnet man in diese Weise, so bekommt man folgende Tabelle, in welche K die Konstante, α_1 bez. α_2 den Dissociationsgrad der Säure bez. des Salzes bedeutet. Unter der Rubrik »%» ist die prozentische Erhöhung pro 0,1 Aeqvivalent angegeben.

	α_1	α_2	K	%
0,493 HNO_3	0,855		139,2	
0,2844 »	0,882		81,25	
0,2825 »	0,882		80,1	
» » + 0,5 $NaNO_3$	0,839	0,652	84,9	2,28
» » + 0,5 KNO_3	0,839	0,652	85,1	2,33
0,1422 »	0,909		40,8	
» » + 0,5 $NaNO_3$	0,849	0,677	42,6	2,36
» » + 0,5 KNO_3	0,849	0,677	42,4	2,26

Die prozentische Erhöhung ist also 2,3 pro 0,1 Aeqvivalent oder ungefähr die Hälfte des Wertes 4,4, den KAY (loc. cit.) für Chloride gefunden hat. Diese Berechnungsweise ist jedoch nicht streng richtig, denn die Konstante ist nicht der Wasserstoffionkonzentration proportional. ARRHENIUS[1] hat gefunden, dass man bei der Zuckerinversion mit Säuren die Konstante mittels der Formel

$$am + bm^2,$$

(m ist Wasserstoffionkonzentration, a und b sind Konstanten) in welcher a für alle Säuren denselben Wert hat, ausdrücken kann. Setzt man nun

$$K_{HCl} = A\,\{1 + a\,.\,m_H + b\,.\,m_{Na} + c\,.\,m_{Cl}\}$$
$$K_{HNO_3} = A\,\{1 + a\,.\,m_H + b\,.\,m_{Na} + c\,.\,m_{NO_3}\},$$

wo m_H, m_{Na}, m_{Cl} und m_{NO_3} Konzentrationen der Wasserstoff-, Natrium-, Chlor- und Nitrationen, K_{HCl} und K_{HNO_3} die Konstanten — mit 10^5 multipliziert und mit dekadischen Logarithmen ausgerechnet — bedeuten, so erhält man nach

[1] Textbook of Elektrochemistry p. 183. Siehe auch Zeit. f. phys. Ch. 28, 329 (1899).

Digitized by Google

meiner Bestimmungen für Salpetersäure $A = 307 (\pm 5)$, $a + d = 0{,}21$ und $b + d = 0{,}37$ und für Salzsäure 304 ($\pm$ 5) $a + c = 0{,}34$ und $b + c = 0{,}62$. Nach den Bestimmungen von Kay für Salzsäure erhält man $A = 288$ ($\pm$ 5) $a + c = 0{,}58$ und $b + c = 0{,}68$. Die Ziffern KAY's habe ich auf 25° auf dieselbe Weise wie vorher reduziert (siehe p. 266). Weil kein Unterschied zwischen Kalium- und Natriumsalzen besteht, ausgenommen die Ungleichkeit des Dissociationsgrades der Chloride, so ist die Konstante b für beide Salze dieselbe.

Man findet, dass die Werte, welche am besten mit den Experimenten übereinstimmen, die folgenden sind:

$$A = 304\ (\pm 5),\quad a + c = 0{,}34\ (\pm 0{,}10),\quad b + c = 0{,}58\ (\pm 0{,}02),\quad a + d = 0{,}18\ (\pm 0{,}02),\quad b + d = 0{,}42\ (\pm 0{,}06).$$

HNO_3 bei 25°. HCl bei 25°.

		Beob.	Ber.			Beob.	Ber.	Autor.
,1493 HNO_3		139,2	137,7	0,2642 HCl		76,7	76,5	LUNDÉN.
,2844 »		81,3	79,8	0,25 »		72,3	71,2	»
,2825 »		80,1	79,1	0,25 »		69,4	71,2	PRICE.[1]
» »	+ 0,5 $NaNO_3$	84,9	84,6	0,25 »	+ 0,25 NaCl	77,3	76,7	LUNDÉN.
» »	+ 0,5 KNO_3	85,1	84,6	0,2 »		57,0	57,7	KAY.
,1422 »		40,8	40,1	0,2 »	+ 0,2 NaCl	60,4	60,7	»
» »	+ 0,5 $NaNO_3$	42,6	42,4	0,2 »	+ 0,1 NaCl	58,5	58,9	»
» »	+ 0,5 KNO_3	42,4	42,4	0,2 »	+ 0,2 KCl	60,3	60,5	»
				0,1321 »		38,1	38,0	LUNDÉN.
				0,1 »		27,8	28,7	KAY.
				0,1 »	+ 0,05 KCl	28,0	29,0	»
				0,09524 »		29,2	27,4	WINKELBLECH.[2]
				0,02976 »		8,60	8,63	»

Der Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Werten beruht darauf, dass die erstgenannten verschiedenen Verfassern entnommen sind und also wahrscheinlich durch methodische Fehler verursachte Abweichungen enthalten, die positiv oder negativ sein können. Dass

[1] Öfvers. af K. Vet. Akad. Förh. 1899 N:o 9 p. 932.
[2] Zeit. f. phys. Ch. *36*, 578 (1901).

Digitized by Google

KAY kleinere Werten als ich gefunden hat, kann darauf beruhen, dass er keine kontrollierten Thermometer angewandt hat.

Nach den Bestimmungen von KAY, PRICE und mir ist die folgende Tabelle für Salzsäure von 25° aufgestellt.

0,25	HCl	$K = 71,0$	$\pm 0,5$
0,2	»	» $= 57,2$	$\pm 0,4$
0,15	»	» $= 43,2$	$\pm 0,3$
0,1	»	» $= 28,5$	$\pm 0,3$.

Aus den Versuchen von TREY,[1] die mit Methylacetat ausgeführt sind, berechnet man $A = 320 (\pm 5)$, $a + c = 0{,}45$ ($\pm 0{,}05$) und $b + c = 0{,}59$ ($\pm 0{,}10$). Alle Ziffern TREY's, die die Normalität angeben, sind mit den Faktor $\frac{10}{11}$ multipliziert, denn er hat seine Reaktionsmischung so bereitet, dass er 10 cm^3 Säure von angegebener Stärke 1 cm^3 Methylacetat zugesetzt hat. TREY hat zwar gefunden, dass Natriumchlorid etwas stärker als Kaliumchlorid wirkt, aber kein anderer hat eine Differenz gefunden, die grösser als der Versuchfehler ist. Bei der Berechnung von $b + c$ habe ich also das Mittel zwischen den Werten genommen, die man aus den Beobachtungen über Kalium- und Natriumsalzen erhält. Dass die Konstante A hier grösser ist, als ich gefunden habe, kann darauf beruhen, dass TREY eine höhere Konzentration des Esters (Normalität = 1,1) angewandt hat. COPPADORO[2] hat gefunden, dass eine Erhöhung der Esternormalität von 0,5 zu 1,0 eine Erhöhung der Konstante um 7 % verursacht. Bei den Bestimmungen, welche dem Wert 304 zu Grunde liegen, war die Esternormalität 0,1—0,14. Nimmt man an, dass die Konstante durch eine Steigerung der Normalität von 0,5 sich um 7 % erhöht, so wird A auf 302 reduziert, und dies stimmt mit dem vorigen Wert.

Man sieht also, dass $b + c$ bez. $b + d$ grösser ist als $a + c$ bez. $a + d$, oder dass die Neutralsalzwirkung der Säure selbst geringer als die des Salzes ist. Bei der Zuckerinversion ist

[1] Journ. f. prakt. Ch. (Neue Folge) *34*, 353.
[2] Gazz. Chim. Ital. *31*, 430 (1901).

Digitized by Google

das Verhältniss das umgekehrte. Nach einer Arbeit von EULER[1] ist die folgende Tabelle für Salzsäure bei 28° aufgestellt.

Zuckergehalt: 10 gr. in 100 cm³		Beob.	Ber.	Zuckergehalt: 5 gr. 100 in cm³		Beob.	Ber.
0,03125 HCl		(1,59)	1,59	0,03125 HCl		1,506	1,505
»	+0,125 KCl	(1,71)	1,66		+0,125 KCl	1,619	1,574
»	+0,25 KCl	(1,80)	1,77		+0,25 KCl	1,700	1,677
0,125 HCl		6,800	6,806		+0,50 KCl	1,870	1,860
»	+0,125 KCl	7,188	7,181	0,125 HCl		(6,53)	6,53
»	+0,25 KCl	7,561	7,570		+0,125 KCl	(6,85)	6,88
	+0,50 KCl	8,290	8,346		+0,25 KCl	(7,13)	7,26

Die eingeklammerten Ziffern sind nicht beobachtet, sondern durch Interpolation vermittels Versuchen mit den Zuckergehalten 2,5 und 10 bez. 5 und 20 unter der Annahme berechnet, dass im Interpolationsgebiet die Zunahme der Konstante der Zunahme des Zuckergehalts proportional ist.

Man erhält

$A = 48{,}6 \quad a + c = 1{,}56 \quad b + c = 1{,}00$ [für den Zuckergehalt 5]
» 51,6 » 1,38 » 0,98 [» » » 10]

In die obige Tabelle ist unter den Rubrik »Ber.», die Werte, die man mit diesen Ziffern bekommt, angegeben. Der Wert $a + c = 1{,}38$ steht in guter Übereinstimmung mit den Versuchen von PALMÆR.[2]

Hier ist also die Neutralsalzwirkung der Säure grösser als die des Salzes. Nach ARRHENIUS[3] und SPOHR[4] haben die Nitrate und die Chloride ungefähr dieselbe erhöhende Einwirkung, und nach OSTWALD[5] ist die Neutralsalzwirkung der Salpetersäure und der Salzsäure dieselbe.

[1] Zeit. f. phys. Ch. **32**, 348 (1900).
[2] Zeit. f. phys. Ch. **22**, 492 (1897).
[3] Zeit. f. phys. Ch. **4**, 240 (1889).
[4] Journ. f. prakt. Ch. (Neue Folge) **32**, 45 (1885).
[5] Journ. f. prakt. Ch. (Neue Folge) **31**, 312 (1885).

Digitized by Google

Zusammenfassung.

Bei der Katalyse von Aethylacetat mittels Salpetersäure erhöhen die Alkalinitrate die Reaktionsgeschwindigkeit mit 2,3 % pro 0,1 Aequivalent — wenn man das gewöhnliche Rechnungsverfahren anwendet — eine Erhöhung, die nur die Hälfte von derjenigen der Chloride ist. Die Neutralsalzwirkung der Salpetersäure selbst ist auch ungefähr die Hälfte von derjenigen der Salzsäure selbst.

Man kann die Wirkungen der Wasserstoff-, Kalium-, Natrium-, Chlor- und Nitrationen durch die Formeln ausdrücken:

$$K_{HCl} = A\,\{1 + a\,.\,m_H + b\,m_{Na} + c\,m_{Cl}\}$$
$$K_{HNO_3} = A\,\{1 + a\,.\,m_H + b\,m_{Na} + d\,m_{NO_3}\}$$

K = Reaktionsgeschwindigkeit mit dekadischen Logarithmen ausgerechnet und mit 10^5 multipliziert. m = Ionkonzentration. A, a, b, c und d sind Konstanten. Man kann m_{Na} mit m_K vertauschen, ohne dass b ihr Wert verändert.

Die Werte der Konstanten sind $A = 304\ (\pm 5)$, $a + c = 0{,}34\ (\pm 0{,}10)$, $b + c = 0{,}58\ (\pm 0{,}02)$, $a + d = 0{,}18\ (\pm 0{,}02)$, $b + d = 0{,}42\ (\pm 0{,}06)$.

Die Formeln gelten genau für die Zahlen ein und desselben Beobachters, wenn also die Beobachtungsdaten nicht durch ungleichartige methodische Fehler beeinflusst sind.

Es existiert also ein Unterschied zwischen Neutralsalzwirkung bei der Zuckerinversion und bei der Esterkatalyse durch Säuren, denn bei der Inversion existiert kein Unterschied zwischen Salpetersäure und Salzsäure. Die Neutralsalzwirkung bei der Esterkatalyse erinnert an die bei der Saponifikation mit Basen, denn hier vermindern die Nitrate und erhöhen die Chloride die Reaktionsgeschwindigkeit.

Stockholms Högskola, Physikalisches Institut, April 1904.

Tryckt den 6 juli 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

Studier öfver några skånska kalktuffer

af

C. KURCK.

(Meddelad den 14 september 1904 genom A. G. NATHORST och G. HOLM.)

I det följande lämnas en närmare redogörelse för de kalktuffundersökningar, hvilka jag med anslag från Naturhistoriska riksmuseets afdelning för fossila växter utförde sommaren 1900.[1] Dessa mina undersökningar afsågo företrädesvis Skånes kalktuffflora, dittills endast studerad vid Benestad, provinsens viktigaste fyndort, hvars fossila fauna och flora jag i en föregående uppsats utförligt beskrifvit.[2] Samtliga nu besökta fyndställen befunno sig inom af Sv. Geol. Undersökning redan kartlagdt område. De voro därför också på ett enda undantag när förut kända, men på grund af de gjorda undersökningarnas öfvervägande praktiska syfte hade naturligtvis större uppmärksamhet ej kunnat ägnas åt stratigrafiska eller paleontologiska förhållanden. Följaktligen förelåg uti sagda hänseenden blott en och annan mera enstaka uppgift från lokalerna i fråga.

Ehuru mina undersökningar, såsom ofvan nämnts, i första hand afsågo kalktuffens flora, visade det sig snart, att flertalet skånska kalktuffer öfvervägande består af löst material

[1] Denna afhandling inlämnades redan den 10 december 1903 till K. Vet.-Akad., men uttogs sedermera i och för komplettering af fossillistorna, enär en del växtfrön ej hunnit bestämmas. Frånsedt nämnda komplettering är emellertid afhandlingens innehåll oförändradt, och har jag sålunda ej kunnat taga hänsyn till den litteratur, som tillkommit efter ofvan angifna datum.

[2] C. KURCK, Om kalktuffen vid Benestad, Bihang till K. Sv. Vet.-Akad. Handl. Bd. 26, Afd. II, N:r 1.

Digitized by Google

föga ägnadt för bevarandet af växtaftryck. Men i gengäld är den däri inneslutna faunan dess rikare. De ytterligare bidrag till Skånes kalktuffflora, hvilka genom nu senast gjorda fynd kunnat erhållas, inskränka sig sålunda till ett fåtal arter. Molluskfaunan däremot har lämnat rika tillfällen till iakttagelser, hvilka torde vara af intresse särskildt genom de anknytningar, som kunnat göras emellan kalktuffens flora och fauna.

Till prof. A. G. NATHORST, som med medel från sin institution bekostat dessa undersökningar, vill jag här i främsta rummet frambära min stora tacksamhet. I ej ringa förbindelse står jag vidare till docenten vid Stockholms högskola, d:r GUNNAR ANDERSSON, som utfört bestämningen af de fossila växtfröna, äfvensom till dåvarande amanuensen vid Riksmuseum, d:r HJALMAR MÖLLER, som bestämt de fossila mossorna, och till konservatorn vid Lunds Zoolog. Museum, d:r O. HOLMQVIST, som undersökt vertebratlämningarna. Slutligen får jag frambära ett varmt tack till professorerna S. BERGGREN och JOH. CHR. MOBERG i Lund, som välvilligt medgifvit mig att å deras respektive institutioner bearbeta de gjorda fynden, hvarvid äfven nödigt jämförelsematerial varit ställdt till mitt förfogande.

Att vid de här anförda arterna anföra auktorsnamn har jag ej ansett nödigt, utan får i fråga om de fanerogama växterna hänvisa till C. J. HARTMANS »Handbok i skandinavisk flora», del I, 11:te upplagan, Stockholm 1879, i fråga om mossorna till samma arbetes del II, 10:de uppl., Stockholm 1871, medan jag beträffande molluskerna följt C. A. WESTERLUNDS »Synopsis molluscorum extramarinorum Scandinaviæ» (Acta Societatis pro Fauna et Flora Fennica, XIII, N:o 7, Kuopio 1897).

Eskatorp.

Å det af statsgeologen E. ERDMANN utgifna kartbladet »Helsingborg» angifves kalktuff förekomma inom Herslöfs socken å ägorna till hemmanet Eskatorp n:r 5. I sin beskrifning af därvarande aflagringar[1] anför nämnde författare dock ej något

[1] EDWARD ERDMANN, Beskrifning till kartbladet »Helsingborg», S. G. U. Stockholm 1881, sid. 135.

Digitized by Google

rörande fossilen. Af framlidne prof. BERNH. LUNDGREN uppmärksamgjord på ifrågavarande lokal, besökte jag denna redan 1884. Ehuru jag då ej var i tillfälle att företaga någon mera omfattande undersökning, lyckades det mig likväl att insamla skal af åtskilliga landmollusker samt ett mindre antal stuffer med synnerligen vackra växtaftryck. Dessa senare härrörde dels af blad m. fl. lämningar af löfträd, dels af mossor, särskildt *Marchantia polymorpha*. Detta mitt fynd är förut anfördt af A. G. NATHORST,[1] som i den fossilsamling härifrån, hvilken af mig öfverlämnats till Riksmuseet, äfven anträffat en annan lefvermossa, *Fegatella conica*. Ytterligare en sådan, *Preissia commutata*, uppgifves vara funnen i samma samling af lektor H. W. ARNELL.

Fyndigheten i fråga är belägen väster om Bälteberga i sydvästra sluttningen af den dalgång, genom hvilken Qvistoftaån framgår. Det område, som kalktuffen upptager, har en utsträckning af omkring 30 m. i längd med ungefär lika stor bredd och utgöres af sluttningens nedre del. Den här, liksom högre upp, öfverallt skogbevuxna marken är i allmänhet ganska sank och betäckt med ett mer eller mindre mäktigt lager af mylljord eller torf. Kalktuffen är afsatt utmed flera smärre rännilar, hvilka utgöra aflopp för högre upp befintliga källor. Den är i allmänhet af grusartad beskaffenhet och bildar ett jämförelsevis föga mäktigt, uppåt småningom utkilande lager, som längst ned å sluttningen varit helt och hållet ersatt af fast tuff. Af dylik förekommer för närvarande ej något sammanhängande lager, men att ett sådant dock en gång förefunnits, framgår emellertid såväl af de enstaka partier, hvilka på flera ställen träffats ännu anstående, som af de lösa block, hvilka kvarlämnats vid lagrets utbrytning. Enligt af jordägaren, NILS GUNNARSSON, lämnad uppgift ha nämligen ej obetydliga kvantiteter af den fasta kalktuffen kommit till användning vid uppförandet af den närbelägna, 1865 fullbordade järnvägsbanken. Å den sanka marken mellan järnvägen och sluttningen återfinnes den fasta tuffen, som dock här endast förekommer i smärre block, inbäddade i partier af mera grus- eller blekeartad beskaffenhet. Denna lösare kalktuff har på senare tider användts såsom märgel, men synes ej hafva tillgodogjorts i någon större skala.

[1] A. G. NATHORST, Om några fossila mossor från våra kvartära kalktuffaflagringar, Bot. Notiser 1895, sid. 255.

Digitized by Google

I sluttningens östra del har nedanstående lagerföljd iakttagits:

1 (underst). **Sand** . . . . . . 1.2 m. + mäktig.
2. **Grusartad kalktuff** . . . . . 0.7 » »
3. **Mylljord** . . . . 0.5 » »

1. *Sanden* bildas af flera, på grund af sin olika färg från hvarandra skarpt begränsade lager, i hvilka såväl djur- som växtlämningar förgäfves blifvit eftersökta. Underst är den svagt röd- eller gulaktig. Därpå följer ett 0.3 m. mäktigt skikt mörkbrun lerblandad sand, hvars färg synes härröra af inneslutna vittringsprodukter af Kågeröds sandsten, som i mäktiga lager anstår å dalgångens motsatta sida. Öfverst är sanden af grå- eller gulaktig färg.

2. *Den grusartade kalktuffen* är starkt förorenad af järnockra och innehåller rikligt såväl lämningar af inkrusterade mossor som fragmentariska aftryck af smärre grenar, blad m. fl. kvarlefvor af en trädvegetation. Längst ned i lagret äro dessutom funna smärre bitar af förkolnad ved m. m. De bestämbara växtlämningar, som här erhållits, äro följande:

Alnus glutinosa, rotved.

Angelica silvestris, 2 delfrukter.

Betula alba, förkolnad ved. Denna har ej kunnat närmare bestämmas, än att den tillhör antingen *B. odorata* eller *B. verrucosa*. Jag har därför såväl här som i det följande användt förstnämnda kollektivnamn i de fall, då på grund af materialets beskaffenhet ej kunnat afgöras, hvilkendera af dessa båda arter som varit för handen.

Betula odorata, bark.

Corylus Avellana, smärre grenar och rotved.

Hypnum falcatum, fragment af grenar med vidsittande blad.

Marchantia polymorpha, fragment af thallus.

Mnium undulatum, stamdelar med blad.

Rubus sp., 2 fruktstenar.

Sambucus nigra, 1 frö.

Stachys silvatica, 1 nöt.

Viola sp. (*Riviniana* eller *silvatica*), 12 frön.

Den i tuffen iakttagna *faunan*, som inskränker sig till ostrakoder samt land- och sötvattensmollusker, omfattar följande arter:

Digitized by Google

Bythinia tentaculata, 2 ex.
Candona candida, allm.
Carychium minimum, allm.
Cionella lubrica, »
Clausilia laminata, 6 ex.
» *sejuncta*, 2 fullst. ex. samt åtskilliga skalfragment.
Conulus fulvus, täml. allm.
Helix aculeata var. *sublævis* WESTERLUND = *H. tenuistriata* SANDBERGER, 2 ex.
» *arbustorum*, täml. allm. Samtliga exemplaren äro mycket fragmentariska och tillhöra en större, i kalktuffen vid Benestad allmän form, *calcarea* HÖGBERG, hvilken numera ej förekommer lefvande vid Eskatorp.
» *costata*, allm.
» *fruticum*, åtskilliga skalfragment.
» *hortensis*. Af denna art förekomma varieteterna 1, 2, 3, 4, 5 och 1, 0, 3, 4, 5.
» *pulchella*, några få skalfragment.
» *pygmæa*, 5 ex.
» *rotundata*, 3 ex.
» *ruderata*, 3 ex.
Hyalinia crystallina, 12 ex.
» *hammonis*, täml. allm.
» *nitida*, 6 ex.
» *petronella*, 4 ex.
Limax sp., 1 ex.
Limnæa peregra, 2 ex.
» *truncatula*, 3 ex.
Pisidium sp., 4 ex.
Planorbis spirorbis, 1 skalfragment.
Pupa alpestris, 1 ex.
» » var. *shuttleworthiana*, 3 ex.
» *angustior*, 2 ex.
» *edentula*, 2 ex.
» *muscorum* f. *unidentata*, 2 ex.
» *pusilla*, 2 ex.
» *pygmæa*, 1 ex.
Succinea pfeifferi, 8 ex.
» *putris*, 2 ex.

Digitized by Google

Valvata cristata, 1 ex.
Vitrina pellucida, 1 ex.

Äfven må anföras fyndet af ett skal af *Cardium edule*. Denna art, hvars förekomst i tuffen tydligen är tillfällig, har antagligen medförts af någon sådan hafsfågel, som företager ströftåg inåt landet.

3. I *mylljorden*, närmast tuffen, äro anträffade åtskilliga växtlämningar, samtliga härrörande af å lokalen ännu växande arter, samt talrika skal af landmollusker, däribland flera i här ofvan beskrifna lager ej iakttagna arter. De bestämbara fossilen äro följande:

Actea spicata, 5 frön.
Alnus glutinosa, rotved.
Betula alba, vedsplittror.
Corylus Avellana, rotved och nötter.
Quercus pedunculata, smärre grenar.
Rubus idæus, 2 fruktstenar.
Sambucus nigra, talrika frön.
Stachys silvatica, 1 nöt.
Viola sp. (*Riviniana* eller *silvatica*), 7 frön.

Clausilia sejuncta, 6 ex.
» sp., skalfragment.
Helix arbustorum, allm.
» *fruticum*, täml. allm.
» *hortensis*, allm. Exemplaren tillhöra bandvarieteterna 1, 2, 3, 4, 5; $\overline{1, 2}$, $\overline{3, 4, 5}$; och $\overline{1, 2, 3, 4, 5}$, hvilka samtliga fortlefva å lokalen.
» *rotundata*, allm.
» *strigella*, skalfragment.
Hyalinia alliaria, 4 ex.
Pupa muscorum f. *unidentata*, 1 ex.
» *pygmæa*, 2 ex.
Oligochæta, 2 kapslar.

Fyndet af *Sambucus nigra* är af särskildt intresse, enär denna art hittills ej påvisats fossil inom vårt land, hvarför man också velat anse, att den först under medeltiden blifvit införd, liksom ju förhållandet är med åtskilliga andra äldre medicinalväxter. Ej heller detta fynd är för frågans afgörande bevisande, enär de lager, hvari arten anträffats, ej synas innesluta några mer karakteristiska, i afseende på

Digitized by Google

bildningens ålder upplysande fossil. Och då vidare de uppträdande växt- och djurfossilen i allmänhet äro desamma som de, hvilka för närvarande lefva å lokalen, föreligger intet som helst bestämdt skäl, hvarför ej lagren i fråga och särskildt myllagret *skulle kunna* vara af ganska ungt datum.

Den fossila veden från denna såväl som från öfriga i det följande beskrifna lokaler har visserligen ej sällan varit bestämbar redan genom den vanligtvis väl bevarade barken eller genom sin färg, men de gjorda bestämningarna ha icke dess mindre i regeln kontrollerats genom anatomisk undersökning. I de fall, då veden saknat bark eller härrört af rötter och i all synnerhet då den varit förkolnad, har naturligtvis en dylik undersökning varit alldeles nödvändig. Den har alltid utförts medelst mikroskop, fastän fullt säker bestämning någon gang äfven kunnat ernås redan med tillhjälp af en vanlig lupp. Då kolen lätt söndersmulas för knifven, ha flera metoder försökts för att bibringa dem den konsistens, som erfordras för erhållande af snitt tillräckligt tunna för mikroskopisk undersökning. Af de använda metoderna har emellertid den att inbädda kolen i celluloidin lämnat det jämförelsevis bästa resultatet. Härvid hafva kolen först kokats rena med soda, hvarpå inlagrad kalk aflägsnats med saltsyra. Sedan kolen slutligen behandlats med en blandning af lika delar alkohol och eter, ha de indränkts med en celluloidinlösning, till en början ganska utspädd men småningom något tilltagande i styrka med en celluloidinhalt, som slutligen uppgått till omkring 5 %. Efter att kolen på detta sätt erhållit den stadga, att de kunnat skäras någorlunda efter behag, har åt dem gifvits en efter de önskade snittytorna noga afpassad form, hvarefter de ånyo indränkts med den sist använda lösningen. Efter någon tid upptagna därur, ha de öfvergjutits med en något starkare lösning, tills snittytorna erhållit ett tunt öfverdrag af fast celluloidin. De sålunda behandlade kolen ha därefter skurits med slädmikrotom. Af snitten ha dock endast de, hvilka härrört från kolens närmast celluloidinkrustan befintliga delar, erhållits så tunna, att de kunnat mikroskopiskt undersökas. Snitten från vedens radiala och tangentiala partier ha i regeln varit tunnare än tvärsnitten. Men äfven dessa senare ha likväl i de flesta fall varit bestämbara, fastän de merendels bildats af två eller flera cellager. För öfrigt kunna för dylik undersökning fullt användbara preparat er-

Digitized by Google

hållas, utan att mikrotom behöfver anlitas. Om nämligen den kolens snittytor betäckande celluloidinen medelst en skarp knif aflossas, medfölja alltid smärre kolsplittror, hvilka ofta redan äro tillräckligt tunna. Ej mindre bestämbara än själfva kolsplittrorna äro de aftryck, hvilka efter kolets bortskaffande tydligt framträda å celluloidinens aflossningsytor. Dessa aftryck återgifva nämligen synnerligen noggrant icke allenast sådana detaljer af cellväfnaden som kärlbottnarnas karakteristiska porer och förtjockningar, utan till och med kärlväggarnas porer, äfven då dessa, såsom t. ex. hos björken, äro så små, att ganska stark förstoring erfordras, för att de ens skola kunna tydligt urskiljas. På grund af ojämnheter hos kolens snittytor är det visserligen möjligt att å ett dylikt aftryck påträffa ett och annat parti härrörande från ett underliggande cellager, men hvarje särskild cell däremot kan i de flesta fall iakttagas lika tydligt som i det tunnaste snitt. Denna metod att åvägabringa för undersökningen lämpliga aftryck har företrädesvis begagnats i de fall, då materialet utgjorts af smärre kolpartiklar, och har ofta visat sig vara fullt användbar äfven i de fall, då vedens ursprungliga beskaffenhet genom fossilifieringen varit mer eller mindre omvandlad.

Den fasta kalktuffen längst ned å sluttningen är afsatt omkring större urbergsblock, hvilka liksom gruset, hvara tuffen hvilar, äro nedsköljda från närliggande höjder. Såsom ERDMANN [1] påvisat, träffas icke blott dylika med kalktuffmassa fast förenade block utan också i tuffmassan inneslutna smärre stenar af lerskiffer eller kristalliniska bergarter. Äfven denna kalktuff är starkt ockrafärgad och därtill vanligen sinterartad samt ganska hård. Öfverallt i densamma förekomma talrika lämningar af såväl blad- som lefvermossor. Aftrycken af de senare äro i allmänhet särdeles väl bevarade och återgifva ofta till och med de finaste detaljer af mossornas byggnad så tydligt, att man ensamt af dem kan sluta sig till hvilka arter, som äro för handen. Sålunda är det icke allenast möjligt att urskilja de å thallus för flera arter så karakteristiska rutformiga teckningarna utan till och med de inom dem befintliga porerna. Den allmännaste af dessa lefvermossor är *Marchantia polymorpha*. Ganska ofta träffar man partier af tuffen, hvilka nästan uteslutande

[1] Anf. ställe.

Digitized by Google

bildats genom inkrustering af denna arts på hvarandra följande mattor. I dylika partier kan därför alltid iakttagas en tydlig skiktning, något som annars i denna tuff är mindre vanligt. Då mossan i fråga, frånsedt de undre delarna af thallus, ej öfvervintrar, utgöres hvart och ett af de olika skikten af den under ett år bildade mossmattan. Enär ett och samma skikt på skilda ställen kan vara af växlande mäktighet och bergarten dessutom ofta är mycket porös, blir det likväl svårt att särskilja de olika skikten, och kan man därför ej exakt beräkna, huru många år som erfordrats för ifrågavarande tufflagers bildning. Det vill dock synas som skulle den tid, hvilken åtgått härför, varit jämförelsevis kort. De i tuffen förekommande bladmossorna äro däremot på grund af starkare sammantryckning i allmänhet mindre väl bevarade och öfver hufvud taget föga bestämbara. För öfrigt innehåller kalktuffen aftryck af rötter, stammar, grenar, blad och andra lämningar af en träd- eller buskvegetation. Särskildt träffas blad i mängd, och äro dessa ofta så hopade på hvarandra, att de enbart bilda hela täcken. Af bestämbara växtfossil ha här insamlats följande:

Alnus glutinosa, flera blad.

Corylus Avellana, åtskilliga stamdelar samt blad och nötter i mängd.

Equisetum hiemale, rhizom, stamdelar och slidor.

Fegatella conica, talrika fragment af thallus.

Hypnum falcatum, grenar med vidsittande blad.

Marchantia polymorpha, större sammanhängande mattor.

Mnium undulatum, stamdelar med blad.

Pellia sp., fragment af thallus.

Tilia europæa, flera blad.

Ulmus montana, 1 blad.

Åtskilliga af de från den grusartade kalktuffen anförda landmolluskerna äro dessutom iakttagna i den fasta tuffen. Särskildt af större *Helices* såsom *H. fruticum*, *H. hortensis* och *H. arbustorum* f. *calcarea* ha talrika exemplar anträffats. Af den sistnämnda arten ha likväl endast skalfragment erhållits. De smärre snäckorna äro i allmänhet ganska svåra att upptäcka i kalktuffen. I synnerhet är detta fallet med sådana arter som *Clausiliæ*, *Pupæ* m. fl., hvilkas skal äfven i fossilt tillstånd äro af en mörkare, från den omgifvande bergarten föga skiljaktig färg.

Digitized by Google

Beträffande tiden för afsättningen af ofvan beskrifna tufflager lämna de funna växtfossilen ej tillräcklig upplysning. Å ena sidan visar nämligen förekomsten af sådana arter som al, alm, hassel och lind, att lagret blifvit afsatt, sedan furen var invandrad, men å andra sidan skulle man möjligen däraf, att inga spår af furen själf kunnat upptäckas i tuffen, vara frestad att vidare draga den slutsats, det furuskogen då redan var försvunnen från trakten. Någon hållpunkt för ett noggrannare bestämmande af tufflagrets ålder har därför endast kunnat erhållas genom molluskfaunan. Af de uppträdande arterna äro likväl *Helix rotundata*, *H. aculeata* och *Clausilia sejuncta* de enda, som synas lämna någon ledning i detta afseende. Af dessa snäckor är *Helix rotundata*, som inom vårt land hittills endast i Skåne påvisats fossil, uteslutande anträffad i ekzonens aflagringar. Så t. ex. är förhållandet vid Benestad i därvarande på mollusker rika kalktuff. Denna omständighet öfverensstämmer särdeles väl därmed, att arten hos oss äfven för närvarande förekommer inom utbredningsområdet för ek, hvars nordgräns den dock, i likhet med åtskilliga andra för ekregionen karakteristiska mollusker, ingenstädes uppnår. Frånsedt ett par i Stockholmstrakten belägna fyndorter, synes denna art i det stora hela till och med ej gå längre mot norr än till den 59:nde breddgraden.[1] Äfven från Danmark föreligga fossila fynd af *Helix rotundata*. D:r ELBERLING omnämner sålunda arten från flera lokaler belägna vid Neder Knaberup och Stampemøllen i Jutland[2] samt vid Veistrup Aa på Fyen.[3] Visserligen ha inga växtlämningar anträffats i de lager, från hvilka de nämnda fynden förskrifva sig, men i betraktande af den sydliga prägel, som därvarande molluskfauna delvis företer, kan ej gärna betviflas, att eken redan fanns i de omgifvande trakterna vid den tid, då dessa lager bildades. På likartadt sätt förekommer snäckan i fråga äfven vid Øxnebjerg på Fyen, hvarest den

---

[1] C. A. WESTERLUND, Synopsis molluscorum extramarinorum Scandinaviæ, Acta Societatis pro Fauna et Flora Fennica, XIII, N:r 7, Kuopio 1897, pag. 43, — Sveriges, Norges och Danmarks land- och sötvatten-mollusker, bd. I, Lund 1871, sid. 163.

[2] CARL ELBERLING, Undersøgelser over nogle danske Kalktufdannelser. Videnskabelige Meddelelser fra den naturhist. Forening i Kjøbenhavn, 1870, sid. 237.

[3] Densamme, Om en Kalktufdannelse ved Veistrup Aa på Fyen, Vidensksb. Meddel. 1875, sid. 422.

Digitized by Google

också, enligt d:r V. MADSEN,[1] är iakttagen. I »Affaldsdyngen» vid Ertebølle, där arten af d:r H. WINGE[2] uppgifves vara funnen, uppträder den däremot tillsammans med lämningar af ek. Vidare äro *Helix aculeata*, hvars nordligaste fyndställen äro belägna i närheten af Stockholm, och den, som det vill synas, ej fullt så långt i norr gående *Clausilia sejuncta*[3] utom vid Benestad, i därvarande aflagringar från ekzonen, i fossilt tillstånd för öfrigt endast kända från Berga i Närke,[4] hvarest de förekomma i lager, i hvilka karakteristiska växtfossil visserligen saknas, men som på grund af åtskilliga omständigheter med all sannolikhet tillhöra samma zon. Det synes sålunda, som förelåge goda skäl för antagandet, att tufflagret vid Eskatorp blifvit afsatt först sedan eken var invandrad. Huruvida äfven boken då var ett af våra skogsträd, torde däremot vara mera ovisst. Att några lämningar af densamma här ej kunnat påvisas i tufflagret, är naturligtvis ej något afgörande bevis för att den ej ändå skulle kunna ha lefvat på samma plats, men detta synes likväl äfven af den grund, att ej heller några särskildt för bokskogen karakteristiska mollusker anträffats, föga sannolikt. För öfrigt torde de lokala förhållandena då liksom nu varit allt annat än gynnsamma för boken. Möjligen har denna här liksom mångenstädes, där markens sanka beskaffenhet lagt hinder i vägen för dess utbredning, varit ersatt af ek eller dennas reliktflora. En dylik bildar för närvarande skogsvegetationen såväl å denna lokal som i de smärre dungar, hvilka förefinnas ä de närbelägna sluttningarna på samma sida om ån. Den Bälteberga gård tillhöriga skog, som bekläder de på åns andra sida befintliga backarna, har i hufvudsak samma karaktär, ehuru eken själf här ännu är förhärskande. Af LINNÉS uppgift[5] att vid Bälteberga »ekplanteringar, stora och vidlyftiga, voro anlagda på höjderna utomkring, som här väl trifdes», vill det synas, som hade den vid hans besök befintliga skogen varit planterad. Någon skog vid nämnda egendom är ej heller utmärkt å G. BUHRMANNS 1684 upprättade

[1] V. MADSEN, Kortbladet Nyborg, Danm. geol. Undersøg. 1 Række, N:r 9. sid. 127.
[2] Affaldsdynger fra Stenalderen i Danmark, Kjøbenhavn 1900, sid. 81.
[3] C. A. WESTERLUND, Synopsis molluscorum etc., sid. 46, 78.
[4] K. KJELLMARK, Några kalktuffer från Axberg i Nerike, Geol. Fören. Förhandl., n:r 178, bd. XIX, sid. 143.
[5] Carl Linnæi skånska resa, Stockholm 1751, sid. 305.

Digitized by Google

karta öfver den dåvarande utbredningen af Skånes skogar.[1] Antagligen beror detta därpå, att den äldre skogen vid Bälteberga liksom annorstädes i denna del af provinsen blifvit sköflad under krigsoroligheterna på 1670-talet. Med ledning af s. k. krattmarker, hvilka enligt äldre kart- och ägobeskrifningar ännu på midten af 1700-talet förefunnos här och hvar i denna trakt, kan man emellertid tämligen sluta sig till utsträckningen af den här sist uthuggna skogen. Denna, för hvilken eken enligt flera sammanstämmande uppgifter varit karakteristisk, synes likväl hufvudsakligast hafva varit begränsad till ett utmed förutnämnda dalgång sig sträckande skogsbälte.

Den nuvarande floran vid Eskatorp omfattar följande arter:

Träd och buskar:

Alnus glutinosa, *Berberis vulgaris*, *Corylus Avellana*, *Cratægus monogyna*, *C. oxyacantha*, *Fraxinus excelsior*, *Lonicera Xylosteum*, *Prunus Padus*, *Rubus cæsius*, *Salix aurita*, *S. caprea*, *S. cinerea*, *Sambucus nigra*, *Sorbus Aucuparia*, *Tilia europæa*, *Ulmus montana*, *Viburnum Opulus* m. fl.

Örter:

Actea spicata, *Anemone Hepatica*, *A. nemorosa*, *Angelica silvestris*, *Athyrium Filix femina*, *Baldingera arundinacea*, *Carex flava*, *C. glauca*, *C. Oederi*, *C. riparia*, *Circæa lutetiana*, *Cirsium oleraceum*, *Convallaria majalis*, *C. verticillata*, *Crepis paludosa*, *Epilobium parviflorum*, *Eupatorium cannabinum*, *Equisetum silvaticum*, *Ficaria verna*, *Galium Aparine*, *Geranium Robertianum*, *Geum rivale*, *G. urbanum*, *Lysimachia vulgaris*, *Melandrium silvestre*, *Mentha aquatica* f. *capitata*, *Paris quadrifolia*, *Pimpinella magna*, *Poa nemoralis*, *Polystichum Filix mas*, *Pulmonaria officinalis*, *Scirpus silvaticus*, *Solanum Dulcamara*, *Spiræa Ulmaria*, *Stachys silvatica*, *Urtica dioica*, *Valeriana dioica*, *V. officinalis*, *Veronica Beccabunga* m. fl.

Mossor:

Amblystegium filicinum, *Anomodon viticulosus*, *A. attenuatus*, *Brachythecium Rutabulum*, *B. rivulare*, *B. populeum*,

[1] Kopia af ingeniörkaptenen GERHARD BUHRMANNS år 1684 upprättade och i K. Krigsarkivet befintliga karta öfver Skåne i sammandrag af IVAR DAHL, löjtnant, 1901, Historisk tidskrift 1901.

Digitized by Google

Bryum capillare, *Catharinea undulata*, *Climacium dendroides*, *Eurhynchium piliferum*, *E. prælongum*, *Fegatella conica*, *Fissidens adiantoides*, *F. taxifolius*, *Fossombronia pusilla*, *Grimmia apocarpa*, *G. Hartmanii*, *Homalia trichomanoides*, *Hypnum cupressiforme*, *H. cuspidatum*, *H. stellatum*, *Isothecium myurum*, *Madotheca platyphylla*, *Marchantia polymorpha*, *Metzgeria furcata*, *Mnium cuspidatum*, *M. hornum*, *M. punctatum*, *M. undulatum*, *Neckera complanata*, *Pellia epiphylla*, *Physcomitrium pyriforme*, *Plagiochila asplenoides*, *Plagiothecium elegans*, *P. silvaticum*, *Polytrichum juniperinum*, *Preissia commutata*, *Radula complanata*, *Thamnium alopecurum*, *Thujidium tamariscinum*, *Tortula subulata* m. fl.

Kiviks-Esperöd.

I sin beskrifning till geologiska kartbladet »Vidtsköfle» anför frih. G. De Geer[1] åtskilliga fyndigheter för kalktuff, hvilka samtliga förekomma inom områdets sydöstra del. Ett af dessa fyndställen befinner sig inom Ö. Mellby socken å Esperöds ägor, i närheten af det s. k. Kiviksmonumentet. Det område, som kalktuffen här upptager, är beläget å ömse sidor om den bäck, hvilken lämnar drifkraft till Esperöds sågkvarn, ungefär midtemellan denna och kamrer Areschougs villa. Strax öster om detta fyndställe vidtog fordom den i naturhistoriskt afseende bekanta skogen vid Esperöd. Denna, som numera är i det närmaste uthuggen, bestod så godt som uteslutande af alm, ask, ek, lind och lönn. Den utgjorde sista återstoden af den skog, som fordom beklädde strandvallarna kusten utefter mellan Kivik och Stenshufvud. Den buskvegetation, som nu förekommer å de områden, hvarest högskogen borthuggits, synes äfven vara på god väg att snart försvinna, enär man här och hvar börjat uppodla dessa förut endast till bete använda marker. Detta är så mycket mer att beklaga, som det företrädesvis är å dylika ställen, som man träffar den säregna flora, hvilken är karakteristisk för trakten. Esperöds skog var särskildt bekant för sin rika

[1] Gerard De Geer, Beskrifning till kartbladen »Vidtsköfle», »Karlshamn» (Skåne-delen) och »Sölvesborg» (Skåne-delen), S. G. U. Ser. Aa, n:is 105, 106 och 107. Stockholm 1889, sid. 51—52.

Digitized by Google

molluskfauna. Denna, som ofta varit föremål för omfattande undersökningar, har först närmare beskrifvits af SVEN NILSSON,[1] som här påvisat flera i vårt land ej förut iakttagna arter. Sedan den skogbärande ytan minskats, har likväl mängden af snäckor i betydlig mån aftagit, och flera märkligare arter, hvilka förut voro tämligen allmänna, kunna numera knappast återfinnas. Samma skog anföres[2] också såsom fyndställe för den hos oss mindre vanliga hasselmusen (*Myoxus Avellanarius* L.). Sedan de täta busksnåren uthuggits, har dock äfven denna art blifvit mer och mer sällsynt, och torde det vara tvifvelaktigt, huruvida den ännu fortlefver härstädes.

Kalktuffen förekommer hufvudsakligast väster om bäcken i norra delen af den till ARESCHOUGS villa hörande trädgården. De här befintliga lagren äro dock i allmänhet af ringa mäktighet, föga åtkomliga och därtill synnerligen fattiga på fossil. Någon mera omfattande undersökning af dem har därför ej utförts och kan för öfrigt ej gärna ifrågakomma, enär de lokala förhållandena ej medgifva företagandet af några betydligare gräfningar. Det område, som kalktuffen upptager öster om bäcken, är af ringa utsträckning, men mäktigheten är här något större. Af de ursprungliga aflagringarna återstår emellertid nu föga, emedan kalktuffen på senare tider användts såsom jordförbättringsmedel. Det oaktadt kan man ännu anträffa orubbade lager, ehuru undersökningen af dessa betydligt försvåras på grund af dem genomsättande talrika trädrötter. En härstädes upptagen profil visar följande lagerföljd:

1 (underst).	**Grus**	0.3 m.	+ mäktigt.
2.	**Torf**	0.05 »	»
3.	**Bleke**	0.2 »	»
4.	**Grusartad kalktuff**	0.8 »	»
5.	**Mylljord**	0.3 »	»

1. *Gruset*, som utgör bildningens underlag, torde vara att hänföra till s. k. äldre strandgrus, enär lokalen är belägen inom området för de förutnämnda strandvallarna, hvilka, såsom DE GEER[3] påvisat, äro afsatta under postglacial tid.

[1] SVEN NILSSON, Historia Molluscorum terrestrium et fluviatilium Sueciæ, Lundæ 1822, sid. 3, 6, 15—16, 24—26, 32, 36-37, 51.

[2] Densamme, Skandinavisk fauna, del I, däggdjuren, 2:a uppl., Lund 1847, sid. 387.

[3] Anf. arb., sid. 49.

Digitized by Google

Närmast intill torfven är gruset starkt vittradt och ockrafärgadt.

2. *Torfven*, som utgör ett mot såväl gruset som bleket skarpt begränsadt lager, är af myllartad beskaffenhet. De här funna växtlämningarna inskränka sig till obestämbara stamfragment af mossor samt smärre bitar af förkolnad ved tillhörande

Corylus Avellana.

Dessutom innehåller torfven ostrakoder samt land- och sötvattensmollusker. De anträffade arterna äro följande:

Candona candida, 1 ex.
Carychium minimum, 2 ex.
Balea perversa, 1 ex.
Conulus fulvus, 4 ex.
Helix arbustorum f. *calcarea*, skalfragment.
» *costata*, 2 ex.
» *hortensis*, skalfragment.
» *pulchella*, 5 ex.
» *ruderata*, 9 ex.
» *strigella*, 1 ex.
Hyalinia hammonis, 6 ex.
Limnæa truncatula, 4 ex.
Pisidium fossarinum, 1 ex.
Succinea putris, 1 ex.
Vitrina pellucida, 1 ex.

3. *Bleket*, som utan tydlig gräns småningom öfvergår i den öfverliggande kalktuffen, skiljer sig i petrografiskt afseende från denna nästan endast genom mindre rikedom på inblandade tuffpartiklar och genom sin ljusare färg. I detsamma inneslutas talrika kalkkonkretioner. Dessa, hvilka till såväl storlek som form äro ganska växlande, torde hufvudsakligast vara afsatta omkring föremål af vegetabilisk natur. De senare, hvilka företrädesvis synas hafva utgjorts af finare växtdelar såsom rotttrådar, stamdelar, blad m. m., äro visserligen aldrig bevarade, men man kan dock af konkretionernas form ej sällan sluta sig till dessa föremåls allmänna natur. De genom den organiska substansens upplösning bildade tomrummen lämna dessutom någon gång så pass tydliga aftryck af de växtdelar, som varit för handen, att dessa äfven till arten kunnat bestämmas. Af dylika aftryck,

Digitized by Google

hvilka i den högre upp befintliga kalktuffen äro mindre sällsynta, ha i bleket anträffats:

Corylus Avellana, flera bladfragment.
Equisetum hiemale, stamdelar.

Bleket innesluter dessutom lämningar af ostrakoder samt skal af såväl land- som sötvattensmollusker. Jämte de flesta af ofvan från torfven uppräknade arter äro följande här iakttagna:

Cionella lubrica, 8 ex.
Helix pygmæa, 1 ex.
Hyalinia nitida, 5 ex.
Limax sp., 2 ex.
Limnæa lagotis, 2 ex.
» *peregra*, 3 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 1 ex.
» *antivertigo*, 1 ex.
» *muscorum* f. *unidentata*, 1 ex.
» *substriata*, 5 ex.

4. *Kalktuffen*, som är af grusartad beskaffenhet, innehåller liksom bleket kalkkonkretioner i mängd. Dessa äro dock här i regeln större, och kan man finna dylika af ända till ett hufvuds storlek. De af kalken omslutna föremålen, hvilkas aftryck återfinnas i denna, utgöras företrädesvis af rottrådar, stamdelar, grenar samt blad. Snäckor träffas däremot sällan i konkretionerna. Bland de talrika växtaftryck, som insamlats, ha endast några få befunnit sig i sådant skick, att de till arten kunnat bestämmas. Dessa utgöras nästan uteslutande af blad. De konkretioner, i hvilka dylika förekomma, igenkännas lätt på sin ovala plattade form. De äro dessutom vanligen ganska tunna och på grund däraf mycket bräckliga, hvarför fullständiga aftryck äro ytterst sällsynta. De bestämbara växtlämningar, som erhållits, äro följande:

Corylus Avellana, förkolnad ved samt åtskilliga aftryck af blad.
Equisetum hiemale, stamdelar.
Potentilla reptans, 1 småblad.
Quercus pedunculata, förkolnad ved.
Rhamnus Frangula, 1 blad.
Spiræa Ulmaria, 1 småblad.

Digitized by Google

Succisa pratensis?, den basala delen af 1 rotblad.
Veronica hederifolia?, 1 blad.

Kalktuffen är mindre rik på mollusker än bleket. Af dylika äro landsnäckor de förhärskande. I de undre partierna finner man knappast andra arter än dem, som redan äro anförda från torfven och bleket, men i tuffens öfre del tillkomma flera för lokalen nya såsom:

Helix fruticum, 2 ex.
» *lapicida*, 1 ex.
» *rotundata*, 1 ex.
Hyalinia nitens, skalfragment.
» *petronella*, 2 ex.

5. I *mylljorden* ha, närmast intill kalktuffen, följande fossil insamlats:

Sorbus sp.?, 2 frukter.
Ulmus montana, 1 vingfrukt.
Viola (*Riviniana?*), fruktskal.

Buliminus obscurus,
Clausilia bidentata,
» *laminata*,
» *plicatula*,
Helix hispida,
Hyalinia nitidula,
Pupa edentula,
» *muscorum* m. fl. af de förut anförda arterna.

Af de i tuffen gjorda fynden framgår tydligen, att eken redan var inkommen, då detta lager afsattes. Huruvida den äfven fanns här vid den tid, då underliggande bleke och torf bildades, torde däremot ej vara fullt så säkert. Några i detta afseende upplysande växtfossil äro nämligen ej anträffade i dessa lager, men i torfven har dock kunnat påvisas en snäcka, *Balea perversa*, som, att döma såväl af de förhållanden, under hvilka den nu lefver, som af dess fossila förekomst, torde vara ganska karakteristisk för ekzonens fauna. Denna art har nämligen för närvarande hos oss ett utbredningsområde, som närmast sammanfaller med ekens, inom hvilket den likväl ej är funnen nordligare än vid Västerås (c:a $59^1/_2°$ n. br.).[1] Vid Benestad, det enda ställe i

[1] C. A. WESTERLUND, sist anf. arb. sid. 73.

Digitized by Google

vårt land där *Balea perversa* förut anträffats fossil, synes den också först uppträda i ekzonens aflagringar. Anmärkningsvärdt är dock, att här vid Kiviks-Esperöd inga andra mera karakteristiska mollusker anträffats i bleket eller i kalktuffen, hvilket emellertid lika väl kan bero på en tillfällighet som därpå, att de lokala förhållandena för åtskilliga arter måhända varit mindre gynnsamma. Men för öfrigt äro snäckor här, särskildt i tuffen, så pass sällsynta, att man ej på grund af de sparsamma fynden kan draga någon allmängiltig slutsats om den molluskfauna, som lefvat vid tiden för dessa lagers afsättning.

Mellby.

Omkring 1.3 km. sydväst om Kivik förekommer kalktuff å en Mellby prästgård tillhörig, intill Hjelmaröds ägor gränsande utmark. Lagren äro här afsatta utmed ett mindre vattendrag kalladt Hjärtabäck, som utmynnar i Kiviks hamn. Det område, som bildningen upptager, utgöres hufvudsakligast af de öster om bäcken befintliga sluttningarna, och är det äfvenledes där man träffar de mäktigaste aflagringarna. Då jag 1880 tillsammans med kamrer OSCAR ARESCHOUG, som gjort mig uppmärksam på ifrågavarande fyndställe, första gången besökte detta, voro lagren i det närmaste orubbade. Förhållandet torde hafva varit detsamma, när de vid rekognoseringen af »Vidtsköfle» undersöktes af DE GEER. Enligt hans uppgift[1] hade lagren då ännu en mäktighet af 2.5 m., och uppskattades deras innehåll till omkring 1,900 kub.-m. Kalktuffen, som är af grusartad beskaffenhet och stundom ersatt af bleke, har sedermera användts såsom märgel. Oaktadt ej obetydliga kvantiteter af densamma på dylikt sätt blifvit tillgodogjorda, kvarstå orubbade lager ännu här och hvar, ehuru dessa i regel äro mindre lättåtkomliga eller af ringare mäktighet.

Profil A. Strax öster om det ställe, där bäcken skäres af gångstigen emellan Kivik och Greflunda, upptogs 1880 en cirka 2 m. mäktig profil genom de å en sluttning afsatta

[1] Anf. arb. sid. 52.

Digitized by Google

lagren. De vid detta tillfälle gjorda undersökningarna afsågo hufvudsakligast den i kalktuffen uppträdande rika mollusk-faunan. Då jag sommaren 1900 ånyo infann mig å denna lokal i afsikt att mera fullständigt studera bildningen, fanns nämnda profil ej längre kvar, men det lyckades dock att erhålla en annan, om också något mindre mäktig, i samma lager något högre upp å sluttningen. Lagerföljden var här, räknadt nedifrån:

1.	**Grus**	0.2 m. +	mäktigt.
2.	**Grusartad kalktuff**	1.0 »	»
3.	**Bleke**	0.7 »	»
4.	**Mylljord**	0.1 »	»

1. *Gruset*, som i de öfre partierna är starkt ockra-färgadt, innehåller större och mindre, ofta mycket vittrade block.

2. *Den grusartade kalktuffen* förekommer i växlande lager med bleke och synes hufvudsakligast vara bildad af mossor. Den vid tuffgrusets slamning erhållna återstoden utgöres nämligen till stor del af inkrusterade mossor, men dessa liksom andra här iakttagna växtaftryck befinna sig dock i alltför fragmentariskt skick för att kunna bestämmas. Kalkkonkretioner förekomma äfven, ehuru tämligen sparsamt. Att döma af de lämnade aftrycken torde de af dessa omslutna föremålen hufvudsakligast hafva utgjorts af rottrådar, smärre grenar och blad samt snäckor. I kalktuffen träffas flera tunna, af kolpartiklar mörkfärgade ränder. Såväl i dessa som i öfriga partier af tuffen hafva åtskilliga bitar af förkolnad ved insamlats. Dessa senare ha visat sig härröra af

Corylus Avellana och
Quercus pedunculata.

Af djurlämningar innesluter kalktuffen ett stort antal. I synnerhet finner man, såsom DE GEER påvisat, talrika grodben, till arten i allmänhet föga bestämbara, samt skal af mollusker, särskildt landsnäckor, därjämte äfven ostrakoder. Nedanstående arter äro här iakttagna:

Bufo vulgaris, diverse ben, särskildt af extremiteter.
Lacerta sp., underkäk med vidsittande tänder.
Lepus?, fragment af ett extremitetben.
Meles taxus, 1 refben och 1 skenben.

Digitized by Google

Rana, ben i mängd, däribland käkben med tänder, vertebrer samt mer eller mindre fragmentariska extremitetben. Flera af dessa senare, såsom höftben m. m., hafva kunnat hänföras till *R. temporaria*.

Buliminus obscurus, 1 ex.
Candona sp., 1 ex.
Carychium minimum, 14 ex.
Cionella lubrica, 18 ex.
Clausilia bidentata, 2 ex.
» *laminata*, 5 ex.
» *ventricosa*, 2 ex.
Conulus fulvus, 4 ex.
Helix aculeata var. *sublævis*, 3 ex.
» *arbustorum* f. *calcarea*, skalfragment.
» *bidens*, 2 ex.[1]
» *costata*, 20 ex.
» *fruticum*, 1 ex.
» *hortensis*, 10 ex.
» *pulchella*, skalfragment.
» *rotundata*, 2 ex.
» *ruderata*, 4 ex.
» *strigella*, 2 ex.
Hyalinia crystallina, 10 ex.
» *hammonis*, 23 ex.
» *nitens*, 4 ex.
» *nitida*, 5 ex.
» *petronella*, 1 ex.
Limnæa truncatula, 10 ex.
Pisidium sp., 1 ex.
Pupa edentula, 2 ex.
» *muscorum* f. *unidentata*, 1 ex.
» *pusilla*, 1 ex.

[1] Detta fynd har af mig förut omnämnts å sid. 72 i beskrifningen af Benestads kalktuff, men genom förbiseende angafs då fyndorten vara Hjelmaröd, hvilken felaktiga uppgift härmed rättas. Jag begagnar här tillfället att äfven rätta några andra i samma uppsats förekommande tryckfel. Bland de å sid. 29 uppräknade molluskarterna är sålunda *Helix fruticum* uteglömd, något som af det följande också tydligen framgår. Vidare har i början af rad 25 å sid. 52 felaktigt användts beteckningen *E* i stället för *6* för att angifva ifrågavarande lagers plats i lagerserien. Slutligen förekommer å sid. 75, i den till öfversikten af faunan och floran å sid. 75—79 hänvisande noten, den felaktigheten, att för angifvandet af de olika arternas mera sparsamma eller sällsynta förekomst användts beteckningarna *b* och *c* i stället för de i öfversikten begagnade förkortningarna *sp.* och *s.*

Digitized by Google

Succinea pfeifferi, 2 ex.

3. *Bleket*, hvari kalktuffen högre upp öfvergår, är föga skarpt begränsadt mot denna och mindre väl skiktadt. Kalkkonkretioner, växlande i storlek från en ärt till en valnöt, förekomma här i mängd. De större af dem ha företrädesvis cylindrisk eller utdraget elliptisk form, under det att de minsta äro mera sfäriska. Bland de inneslutna växtaftrycken träffas i synnerhet talrika bladfragment. Några tydliga spår af frön äro ej funna, men åtskilliga aftryck i de minsta konkretionerna torde ganska säkert härröra af sådana. De bestämbara växtlämningar, som insamlats i detta lager, äro dock ganska få och inskränka sig till:

Corylus Avellana, bladfragment och förkolnad ved.
Equisetum hiemale, stamdelar.
Salix (*caprea?*), bladfragment.

Af mollusker äro nedanstående arter anträffade i bleket:

Buliminus obscurus, 2 ex.
Carychium minimum, allm.
Cionella lubrica, 14 ex.
Clausilia bidentata, 2 ex.
» *biplicata*, 1 fragmentariskt exemplar. Enligt d:r C. A. WESTERLUND, som godhetsfullt undersökt detta, föreligger här »en af de outbildade individuella former af arten, som ännu ofta förekomma och hos hvilka gomvecken antingen stannat i växten eller blifvit monströst anlagda».
» *laminata*, 10 ex.
» *plicatula*, 2 ex.
» *ventricosa*, 4 fullständiga exemplar samt talrika skalfragment. De största exemplaren ha en längd af 17—18 mm. med en diameter af $4^1/_4$ —$4^1/_2$ mm.
Conulus fulvus, 6 ex.
Helix aculeata, 18 ex.
» *arbustorum* f. *calcarea*, 3 ex.
» *bidens*, 2 ex.
» *costata*, allm.
» *fruticum*, 14 ex. Det största af dessa mäter 18 mm. i diameter och 14 mm. i höjd.
» *hortensis*, allm.

Digitized by Google

Helix incarnata, 10 ex. Samtliga dessa tillhöra en något större form än den i samma trakter nu lefvande. De största ha nämligen en diameter af 14—14$^{1}/_{4}$ mm. med en höjd af 10—10$^{1}/_{2}$ mm. I likhet med *Clausilia biplicata* och den i det följande anförda *Hyalinia nitidula* kan denna art räknas som ny för vår kalktuff-fauna. Visserligen äro de samtliga förut af mig omnämnda från Benestad, men förekommo där under sådana omständigheter, att man ej kunde vara fullt säker på att omgifvande kalktuff befann sig i orubbadt läge.

» *lapicida*, 2 ex.

» *nemoralis*, 1 ex. af varieteten 1, 0, 3, 4, 5. Diam. 22 mm., höjd 17 mm.

» *pulchella*, 12 ex.

» *pygmæa*, 15 ex.

» *rotundata*, 2 ex.

» *ruderata*, 1 ex.

» *strigella*, 12 ex. De största skalen ha en diameter af 16$^{1}/_{4}$ mm. med en höjd af 12$^{1}/_{2}$ mm. och äro sålunda ej obetydligt större än de, som tillhöra den nu lefvande formen.

Hyalinia crystallina, 20 ex.

» *hammonis*, allm.

Hyalinia nitida, 5 ex.

» *nitidula*, 2 ex.

» *petronella*, 2 ex.

Limnæa truncatula, 3 ex.

Pisidium sp. 1 ex.

Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 3 ex.

» *edentula*, 2 ex.

» *muscorum*, 7 ex., samtliga tillhörande f. *unidentata* WESTERLUND. Den typiska, otandade formen saknas däremot i såväl detta som öfriga lager å lokalen.

» *pusilla*, 3 ex.

» *substriata*, 1 ex.

Succinea oblonga, 1 ex.

» *pfeifferi*, 1 ex.

» *putris*, 5 ex.

Digitized by Google

4. I *mylljorden*, som är uppblandad med bleke, har jag endast funnit ett mindre antal, i de flesta fall recenta frön af samma arter, som fortfarande växa å sluttningarna. Af mollusker ha likaså blott erhållits några få af de från underliggande lager anförda arterna.

Såsom ofvan anförts har å denna lokal *Quercus pedunculata* anträffats i den grusartade kalktuffen. Äfven om man icke haft att tillgå dessa direkta spår af ek, skulle man ensamt af den i samma tufflager uppträdande molluskfaunan kunnat sluta sig till, att eken redan var ett af de skogbildande elementen vid den tid, då detta lager afsattes. Detta synes framgå redan af förekomsten af *Helix rotundata* och bestyrkes ytterligare af åtskilliga af de andra tillhopa med denna anträffade arterna, såsom *Buliminus obscurus*, *Clausilia ventricosa*, *Helix aculeata*, *H. bidens* m. fl., hvilka, efter hvad fossila fynd såväl från Skåne som från Västergötland och Närke angifva, först iakttagits i ekzonen samt dessutom alla också fortlefva inom den nuvarande ekregionen. *H. bidens*, som bland nyssnämnda snäckor är den som når längst i norr, har nämligen hittills ej påvisats ofvan c. $60^1/_3°$ n. br. (Forsmark i Uppland).[1] Vanskligare torde däremot vara att närmare bestämma tiden, då det ofvanpå kalktuffen följande blekelagret blifvit afsatt, äfven om molluskfaunans mera sydliga karaktär synes gifva vid handen, att detta tillkommit relativt ganska sent. Ur denna synpunkt anmärkningsvärda äro särskildt fynden af *Clausilia biplicata* och *Helix incarnata*. Då dessa snäckor endast anträffats i landets sydligaste delar, hvarest boken nu är till finnandes, kan det visserligen synas som skulle de infunnit sig samtidigt med denna, men å andra sidan föreligger äfven den möjligheten, att dessa arter hitkommit redan under det varmare skede, som enligt hvad man kunnat påvisa förekommit under Litorinatiden.

En annan profil B upptogs samtidigt längre ned å samma sluttning, närmare bäcken. De här befintliga lagren, hvilka under vanliga förhållanden äro starkt vattenförande och på grund däraf föga åtkomliga, voro vid detta tillfälle så pass

[1] C. A. WESTERLUND, anf. arb. sid. 47.

Digitized by Google

uttorkade, att till och med bildningens underlag kunde närmare undersökas. Lagerföljden befanns här vara följande, räknadt underifrån:

1.	**Sand**	0.2 m.	+ mäktig.
2.	**Torf**	0.3 »	»
3.	**Bleke**	1.0 »	»
4.	**Torf**	0.3 »	»

1. *Sandens* öfre partier innesluta flera tunna ränder af förmultnad mosstorf. De här anträffade fossilen utgöras af:

Hippuris vulgaris, 1 nöt.
Hypnum giganteum, enstaka lösa blad.
Menyanthes trifoliata, talrika frön.
Potamogeton (*pusillus?*), 2 fruktstenar.

Limnæa truncatula, 1 ex.
Pisidium pulchellum, 1 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 1 ex.
» *genesii*, 2 ex. Hos denna form är dentationen mycket otydlig, ehuru spår af densamma synas under luppen.

2. *Undre torfven*, som bildar ett hårdt sammanpressadt, vatten ej genomsläppande lager, synes hufvudsakligast vara sammansatt af mossor. Ehuru dessa i regel äro starkt förmultnade, kan man likväl i en och annan mellanliggande rand påträffa dylika så väl bibehållna, att de till arten kunna bestämmas. Längst ned torde torfven, att döma af de i massor inneslutna fröna af *Menyanthes trifoliata*, till någon del vara bildad af denna art. Såväl här som högre upp i lagret äro dessutom funna frön af åtskilliga andra örter samt talrika lämningar af en träd- eller buskvegetation. De bestämbara fossil, som erhållits, äro följande:

Alnus glutinosa, stamdelar.
Betula alba, smärre grenar samt rotved.
Carex sp., 2 nötter.
Comarum palustre, 1 nöt.
Hippuris vulgaris, 10 nötter.
Hypnum giganteum, stamdelar med vidsittande blad samt lösa blad i mängd.
Juniperus communis, vedsplittror.
Menyanthes trifoliata, talrika frön.

Digitized by Google

Potamogeton (*pusillus?*), 3 fruktstenar.
Potentilla cfr *erecta*, 1 nöt.
Rubus idæus, 1 fruktsten.
Rumex acetosella, 1 nöt.
Salix sp., vedsplittror och rotved.
Stachys silvatica, nötter.

Conulus fulvus, 2 ex.
Helix fruticum, skalfragment.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 2 ex.
Succinea putris, 3 ex.

3. *Bleket* är öfverallt rikt på konkretioner. I de *undre partierna* växellagrar det med förmultnad mosstorf i tunna ränder. Här anträffade växtfossil inskränka sig till fragmentariska, föga bestämbara bladaftryck samt

Betula alba, smärre grenar.
Salix sp., rotved.

Jämte skal af ostrakoder innesluta dessa delar af bleket såväl samtliga från sanden och undre torfven anförda mollusker som ett större antal andra. Faunan i sin helhet omfattar nedanstående arter:

Candona candida, täml. allm.
» sp., 1 ex.
Carychium minimum, allm.
Cionella lubrica, täml. allm.
Clausilia bidentata, 3 ex.
» *laminata*, 22 ex.
» *plicatula*, 2 ex.
» *ventricosa*, 5 fullständiga exemplar, jämte talrika skalfragment.
Conulus fulvus, 30 ex.
Helix aculeata, var. *sublævis*, 41 ex.
» *arbustorum* f. *calcarea*, täml. allm. De största exemplar, som erhållits, ha en diameter af 24 mm. med en höjd af 23 mm.
» *costata*, allm.
» *fruticum*, 23 ex.
Helix hortensis, täml. allm. De skal, å hvilka banden äro bevarade, tillhöra varieteterna 1, 2, 3, 4, 5 och 0, 0, 3, 4, 5.

Digitized by Google

Helix nemoralis, 7 ex.
» *pulchella*, 15 ex.
» *pygmæa*, 23 ex.
» *rotundata*, 26 ex.
» *ruderata*, 20 ex.
» *strigella*, 6 ex.
Hyalinia crystallina, 44 ex.
» *hammonis*, allm.
» *nitens*, 5 ex.
» *nitida*, 4 ex.
» *petronella*, 4 ex.
Limax tenellus, 1 ex.
» sp., 4 ex.
Limnæa peregrea, 2 ex.
» *truncatula*, 40 ex.
Pisidium fossarinum, 17 ex.
Planorbis contortus, 6 ex.
» *spirorbis*, 10 ex.
Pupa alpestris, 1 ex.
» » var. *shuttleworthiana*, 4 ex.
» » » f. *mitis*, 1 ex.
» *antivertigo*, 3 ex.
» *columella*, 1 ex.
» *edentula*, 4 ex.
» *muscorum* f. *unidentata*, 2 ex.
» *pusilla*, 10 ex.
» *substriata*, 2 ex.
» » f. *5-dentata* (2 : 1 . 2 .), 3 ex.
Succinea oblonga, 1 ex.
» *pfeifferi*, 4 ex.
» *putris*, 20 ex.
Valvata cristata, allm.
Vitrina pellucida, 3 ex.

De *öfre partierna* bildas af ockrafärgadt och ljusare bleke i växlande tunna lager. De äro fattiga på växtfossil, men innehålla ostrakoder och mollusker i mängd. Jämte de flesta af de i blekets undre delar anträffade arterna äro här funna:

Ancylus fluviatilis, 2 ex. Denna för provinsens kalktuff-fauna nya art fortlefver ännu såväl i den bäck, som genomflyter lokalen, som i åtskilliga andra vattendrag i trakten.

Digitized by Google

Helix bidens, 1 ex.
Hyalinia nitens, 5 ex.
» *nitidula*, 3 ex.

4. *Öfre torfven*, som är starkt förmultnad, innesluter åtskilliga af de förut uppräknade landsnäckorna. Af de här insamlade i allmänhet mindre väl bevarade växtfossilen ha endast följande varit bestämbara:

Alnus glutinosa, 1 frukt.
Carex, 2 sp., nötter.

Enär karakteristiska växtlämningar ej anträffats vare sig i den undre torfven eller i bleket, har det varit nödvändigt att basera bestämningen af bildningens ålder uteslutande på molluskfaunan. Frånsedt en och annan föga anmärkningsvärd i bleket iakttagen art, äro nämligen öfriga här funna mollusker desamma, som redan anförts från den grusartade kalktuffen i *profil A*. Då man vidare tager hänsyn till, att de respektive lagren kunna följas från den ena profilen till den andra, kan ej gärna betviflas, att här ifrågavarande bleke också tillhör ekzonens aflagringar. En annan sak blir, huruvida den på bleket följande (öfre) torfven motsvarar bleket å *profil A*, något som dock i saknad af mera karakteristiska fossil för närvarande ej kan afgöras.

Öfverallt i trakten omkring denna lokal är den egentliga skogen sedan längre tid tillbaka uthuggen. Att döma af de kvarlefvor, hvilka ännu äro att träffa, synes den hufvudsakligast hafva utgjorts af bok eller, där de lokala förhållandena för denna varit mindre gynnsamma, af al, björk m. fl. trädslag. För öfrigt är den vegetation, som för närvarande beklåder dessa uthuggna skogsmarker, synnerligen fattig och enformig. Endast utmed ett och annat bäckdrag erbjuder den någon nämnvärd omväxling.

Efter hand som skogen borthuggits, har emellertid så småningom äfven den förut för trakten karakteristiska molluskfaunan försvunnit. I den närbelägna skogen vid Kiviks-Esperöd, hvilken, såsom förut nämnts, först i senare tid sköflats, synes faunan i fråga längst hafva bibehållit sig. Med undantag af de i Skåne numera ej lefvande *Pupa columella* och *P. genesii*, ha nämligen i denna skog anträffats samtliga de landsnäckor, som kunnat påvisas i ofvan beskrifna kalktuff eller bleke från Mellby.

Digitized by Google

Den nu lefvande floran å kalktufflokalen vid Mellby omfattar följande arter:

Träd och buskar:

Alnus glutinosa, *Betula verrucosa*, *Carpinus Betulus*, *Cratægus monogyna*, *Juniperus communis*, *Ribes alpinum*, *Prunus spinosa*, *Rubus idæus*.

Örter:

Achillea millefolium, *Agrimonia Eupatoria*, *Aira cæspitosa*, *Alchemilla vulgaris*, *Athyrium Filix femina*, *Briza media*, *Campanula rotundifolia*, *Cardamine amara*, *Carum Carvi*. *Chrysanthemum Leucanthemum*, *Cirsium acaule*, *C. arvense*, *C. lanceolatum*, *Epilobium parviflorum*, *Eriophorum* sp., *Euphrasia gracilis*, *Festuca rubra*, *Fragaria vesca*, *Geranium Robertianum*, *Geum rivale*, *Glyceria fluitans*, *Juncus articulatus*, *J. compressus*, *J. effusus*, *Leontodon autumnalis*, *Linum catharticum*, *Lotus corniculatus*, *Majanthemum bifolium*, *Mentha aquatica*, *Menyanthes trifoliata*, *Myosotis palustris*, *Myrtillus nigra*, *Oxalis Acetosella*, *Parnassia palustris*, *Peucedanum palustre*, *Phegopterus polypodioides*, *Pimpinella Saxifraga*, *Pinguicula vulgaris*, *Plantago lanceolata*, *P. media*, *Polystichum Filix mas*, *Potentilla Anserina*, *P. erecta*, *P. reptans*, *Prunella vulgaris*, *Ranunculus flammula*, *R. repens*, *Sagina nodosa*, *Sium angustifolium*, *Spiræa Ulmaria*, *Trifolium procumbens*, *T. repens*, *Triglochin palustre*, *Tussilago Farfara*. *Typha latifolia*, *Valeriana dioica*, *Veronica Beccabunga* m. fl.

Mossor:

Amblystegium filicinum, *Brachythecium rivulare*, *Climacium dendroides*, *Fegatella conica*, *Gymnocybe palustris*, *Hypnum commutatum*, *H. cupressiforme*, *H. cuspidatum*, *H. falcatum*. *Leucobryum glaucum*, *Marchantia polymorpha*, *Mnium cuspidatum*, *M. hornum*, *M. punctatum*, *M. undulatum*, *Pellia epiphylla*, *Philonotis calcarea*, *P. fontana* m. fl.

Digitized by Google

Mellby n:r 23.

Följer man Hjärtabäck omkring 1/2 km. längre i väster till det ställe, hvarest den upprinner, träffas en annan hittills ej omnämnd kalkfyndighet. Denna är belägen vid pass 75 m. norr om hemmanet Mellby n:r 23, å ägorna till detta. Den af torf öfverlagrade kalktuffen är afsatt i en mindre sänka strax nedanför den sluttning, där källorna befinna sig. Lagren, som äro af ringa utsträckning, ha sin största mäktighet längst i väster, hvarest nedanstående lagerföljd kan iakttagas:

1 (underst). **Sand**	0.2	m. +	mäktig.
2. **Torf**	0.2	»	»
3. **Grusartad kalktuff**	0.8	»	»
4. **Torf**	1.0	»	»

1. *Sand*. I denna, som är fattig på såväl djur- som växtlämningar, ha endast anträffats några få skal af:
Hyalinia hammonis, 1 ex.
Limnæa truncatula, 2 ex.
Pisidium pulchellum, 2 ex.

2. *Torf*, inneslutande talrika i allmänhet starkt förmultnade lämningar af en träd- eller buskvegetation, särskildt rötter, af hvilka merendels endast barken är i behåll, dessutom obestämbara fragment af mossor samt skal af ostrakoder och mollusker. De bestämbara fossil, som här erhållits, äro
Alnus glutinosa, vedsplittror.
Betula alba, bark.
Salix (*aurita?*), rotved.

Candona candida, 2 ex.
Carychium minimum, 4 ex.
Cionella lubrica, 2 ex.
Conulus fulvus, 1 ex.
Helix costata, 4 ex.
» *pulchella*, 4 ex.
» *pygmæa*, 2 ex.
» *ruderata*, 3 ex.

Digitized by Google

Hyalinia nitida, skalfragment, 2 ex.
Limnæa truncatula, 1 ex.
Pisidium fossarinum, 3 ex.
» *pulchellum*, 1 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 2 ex.
Succinea pfeifferi, talrika skalfragment.

3. *Grusartad kalktuff.* Denna är starkt uppblandad med bleke, hvari den på sina ställen också öfvergår. Fransedt de i senare tid invuxna trädrötter, af hvilka detta lager öfverallt genomsättes, äro växtlämningar tämligen sällsynta, och de få, som erhållits, inskränka sig hufvudsakligast till fragmentariska, föga bestämbara aftryck af stamdelar, blad m. m. Däremot innehåller tuffen talrika skal af ostrakoder, diverse insektägg samt mollusker, bland de senare särskildt landsnäckor i oerhörd mängd. De insamlade fossilen äro följande:

Betula alba, stamdelar, bark och vedsplittror.
Salix sp., rotved.
Stachys silvatica, 2 nötter.

— — —

Aplexa hypnorum, 25 ex.
Candona candida, allm.
» sp., 5 ex.
Carychium minimum, allm.
Cionella lubrica, allm.
Clausilia bidentata, 2 ex.
Clausilia laminata, 5 ex.
» *ventricosa*, allm.
Conulus fulvus, allm.
Helix aculeata var. *sublævis*, 46 ex.
» *arbustorum* var. *calcarea*, allm. Af denna förekommer jämte den å föregående lokal iakttagna formen en annan större, något mindre konisk, af hvilka exemplar erhållits med en diameter af ända till 25 mm. och en höjd af 20 mm.
» *costata*, allm.
» *fruticum*, täml. allm.
» *hortensis*. Jämte den fembandade varieteten, som är synnerligen allmän, ha åtskilliga exemplar anträffats af var. 0, 2, 3, 4, 5.
» *nemoralis*, 8 ex. Å dessa visa de båda första banden en tydlig benägenhet att försvinna.

Digitized by Google

Helix pulchella, allm.
» *pygmæa*, täml. allm.
» *rotundata*, 2 ex.
» *ruderata*, 10 ex.
» *strigella*, 8 ex.
Hyalinia crystallina, 50 ex.
» *hammonis*, allm.
» *nitens*, allm. De största exemplaren ha en diameter af 10 mm. och en höjd af 5 mm.
» *nitida*, allm.
» *petronella*, 5 ex.
» *pura*, 2 ex.
Limax sp., 12 ex.
Limnæa truncatula, allm.
Pisidium fossarinum, allm.
Planorbus spirorbis, täml. allm.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 2 ex.
» *edentula*, 27 ex.
» *pusilla*, 15 ex.
» *substriata*, 25 ex.
» » f. *4-dentala* (0—2—2), 1 ex.
Succinea pfeifferi, täml. allm.
» *putris*, allm. Skalets längd 17 mm. br. 9 mm. Mynningens längd 11 1/2 mm. br. 7 mm.
Valvata cristata, allm.
Vitrina pellucida, 3 ex.

4. *Torf*. Äfven denna, hvars öfre partier likvisst i senare tid blifvit bortförda, är tätt genomsatt af trädrötter, af hvilka dock de flesta invuxit senare. Lämningar af den trädvegetation, som här förefunnits vid den tid, då detta lager bildades, förekomma däremot mera sparsamt. Af dylika ha endast erhållits:

Alnus glutinosa, stamdelar, rötter och frukter,
Betula odorata, stamdelar, grenar och bark.
Corylus Avellana, rotved och nötter. De senare tillhöra hufvudsakligast de af GUNNAR ANDERSSON uppställda formerna *ovata* och *oblonga*. Äfven af f. *silvestris* äro funna ett par exemplar.
Montia fontana, 2 frön.
Ranunculus repens, 2 nötter.

Digitized by Google

Rubus idæus, 2 fruktstenar.

Stachys silvatica?, 4 nötter.

Jämte de flesta af de i kalktuffen iakttagna mollusk-arterna har jag i torfven anträffat ett metakarpalben af hjort. och äro enligt af jordägaren, MÅRTEN NILSSON, lämnad uppgift dessutom här funna åtskilliga andra benlämningar, hvilka likväl ej blifvit tillvaratagna.

Liksom å föregående fyndort kan äfven här, i brist på mera karakteristiska växtfossil, tiden, då kalktuffen först började afsättas, ej angifvas närmare, än att eken redan var invandrad. Att så var förhållandet, framgår tydligen af flera redan i tufflagrets understa delar iakttagna mollusk-arter, såsom *Helix aculeata*, *H. rotundata*, *Clausilia ventricosa* m. fl., hvilka, såsom förut påvisats, alla synas hafva inkommit med eken.

Att döma af molluskfaunans allmänna karaktär, synes sålunda detta tufflager vara af samma ålder som de undre tuff- eller blekeaflagringarna å närmast förut beskrifna fyndort, om också en ganska betydlig olikhet gör sig gällande i afseende på land- och sötvattensmolluskernas fördelning å de båda lokalerna. Enär såväl faunan som floran ej förete nämnvärda skiljaktigheter inom tuffen och den öfverlagrande torfven, är någon närmare bestämning af den senare bildningens ålder i förhållande till tuffens för närvarande ej möjlig.

Sigridslund.

Omkring 0.3 km. norr om Sigridslund i Hvitaby socken förekommer kalktuff i den mot Krubbemölla gående dal-gången. Lagren äro afsatta dels omedelbart omkring en i den östra sluttningen befintlig, numera föga gifvande källa, dels utmed den i dalens botten framflytande bäcken, som längre fram förenar sig med Greflunda kvarnbäck. Nedanför nämnda sammanflöde kallas vattendraget Hvitaby bäck. Af de betydliga tufflager, som här förefunnits och hvilka enligt DE GEER[1] ursprungligen haft en mäktighet af åtminstone 2 m., återstår numera föga. Sedan ett par tiotal af år har

[1] Anf. arb., sid. 51.

Digitized by Google

nämligen kalktuffen här tillgodogjorts såsom märgel och i betydliga kvantiteter afyttrats i den omgifvande trakten, hvars kalkfattiga jordmån den kommit synnerligen väl till gagn. Å det ställe, där dessa lager varit afsatta, finnes därför nu en större sänka, hvars midtparti bildas af en kärrhåla. Att döma af den yta, som denna sänka upptager, synas lagren haft en utsträckning af omkring 100 m. i längd och 30—40 m. i bredd.

Bildningens underlag utgöres öfverallt af sand. Ofvanpå denna vidtager vanligen mer eller mindre starkt förmultnad mosstorf öfverlagrad af bleke, hvarpå följer grusartad kalktuff. Öfverst, under en föga mäktig betäckning af torf, förekommer fast kalktuff, som likväl aldrig haft någon större utbredning, utan så godt som uteslutande varit inskränkt till de i söder och sydost belägna sluttningarna. För att åtkomma den grusartade kalktuffen och bleket har man sålunda på dessa ställen först fått utbryta det för afsedda ändamålet mindre tjänliga fasta lagret. Lämningarna af detta finnas därför nu anhopade på bottnen af sänkan, hvarest de blifvit nedvräkta efter hand som den lösa massan upptagits. Vid sedermera företagen planering af marken ha emellertid dessa lämningar, bland hvilka talrika större block befinna sig, åter blifvit dolda af påfördt afrymningsmaterial. Ännu i orubbadt skick befintliga lager af den fasta tuffen har jag ej iakttagit på mer än ett enda ställe, detta beläget inom lokalens sydöstra del. Lagerföljden här, *Profil A*, var följande:

1 (underst).	**Sand**	0.1 m.	+ mäktig.
2.	**Grusartad kalktuff**	0.7 »	»
3.	**Fast kalktuff**	0.2 »	»
4.	**Torf**	0.4 »	»

1. I *sanden* ha endast anträffats några få skal af *Pupa alpestris* var. *shuttleworthiana* f. *mitis*.

2. *Den grusartade kalktuffen*, som synes nästan uteslutande vara bildad af inkrusterade, i allmänhet föga bestämbara mossfragment, innesluter åtskilliga landsnäckor såsom:

Carychium minimum, 1 ex.
Cionella lubrica, 10 ex.
Conulus fulvus, 18 ex.
Helix pulchella, allm.

Digitized by Google

Helix pygmæa, 3 ex.
» *ruderata*, 2 ex.
Hyalinia crystallina, 2 ex.
» *hammonis*, täml. allm.
» *petronella*, 4 ex.
Limax sp., 1 ex.
Limnæa truncatula, 5 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 1 ex.
» » » f. *mitis* (0—0—0), allm., (1—0—0), allm.
» *columella*, 3 ex.
» *muscorum*, 10 ex.
» *substriata*, 1 ex.
» » f. *5-dentata* (2—1—2), 1 ex.
Succinea putris, 10 ex.
Valvata cristata, 1 ex.
Vitrina pellucida, 2 ex.

3. *Den fasta kalktuffen* är till färgen hvit eller svagt gulaktig samt vanligen sinterartad och ganska hård. Dess mäktighet är visserligen här ringa, men af de förutnämnda lösa blocken framgår likväl, att den på sina ställen uppgått till åtminstone 0.45 m. Tuffen, som hufvudsakligast är bildad af mossor, hvilka vuxit å stället och efter hand inkrusterats, innehåller dessutom talrika aftryck af grenar, blad m. fl. lämningar af en träd- eller buskvegetation. De bestämbara växtfossil, som erhållits dels här, dels i lösa block från samma lager, äro:

Betula alba, 1 fragmentariskt blad.
Carex sp., 1 frögömme.
Equisetum hiemale, talrika stamdelar, rhizom och slidor.
Hypnum commutatum, bildande större sammanhängande partier.
» *falcatum*, stamdelar med grenar och blad.
Mnium punctatum, stamdelar med vidsittande blad samt enstaka lösa blad.
» *undulatum*, stamdelar med blad.
Pinus silvestris, talrika barr samt bark.
Salix aurita, blad i mängd och stipler.
» *caprea*, enstaka blad.
» *cinerea?*, » » .

Digitized by Google

Att endast ett fåtal snäckor anträffats i den fasta tuffen, beror mindre på att dylika här äro sällsynta, än därpå, att de i allmänhet äro mera svåråtkomliga, i synnerhet som det vanliga sättet för deras erhållande, det nämligen att sönderkrossa tuffen, på grund af dennas hårdhet och ringa porositet ej kan användas utan att skalen gå förlorade. De iakttagna arterna inskränka sig därför till:

Conulus fulvus,
Helix fruticum,
» *hortensis*,
Hyalinia hammonis,
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana* f. *mitis*.
» *muscorum*,
Succinea putris.

4. *Torfven* synes här varit orubbad, hvilket i allmänhet endast är förhållandet å sådana ställen, där de underliggande kalklagren befunnits vara af ringare mäktighet och därför kvarlämnats. De här insamlade fossilen äro följande:

Alnus glutinosa, 3 frukter.
Batrachium sp., 2 nötter.
Carex sp., 3 frögömmen.
Chenopodium (eller *Atriplex*) sp., 1 frö.
Eleocharis palustris, 2 nötter.
Myosotis sp., 1 nöt.
Ranunculus (*flammula?*), 1 nöt.
Rubus idæus, 2 fruktstenar.
Viola sp., 2 frön.

Clausilia laminata, 3 ex.
» *bidentata*, 1 ex.
Dendrocælum lacteum?, 1 ex.
Helix arbustorum, 3 ex.
» *bidens*, 1 ex.
» *costata*, 5 ex.
» *fruticum*, 5 ex.
» *hortensis*, var. 1, 2, 3, 4, 5, allm.
» » var. $\overline{1}$, 2, $\overline{3}$, $\overline{4, 5}$, 1 ex.
» *rotundata*, 3 ex.
» *strigella*, 2 ex.
Hyalinia nitida, 2 ex.

Digitized by Google

Pupa antivertigo, 2 ex. jämte de flesta af de i kalktuffen påvisade snäckorna samt åtskilliga insektlämningar.

I lokalens nordligaste del nära intill den sluttning, af hvilken sänkan begränsas i öster, har en annan genomskärning, *Profil B*, upptagits, hvarvid följande lager blottats:

1 (underst). *Sand*, innehållande talrika i allmänhet föga bestämbara mossfragment samt senare invuxna trädrötter jämte skal af mollusker m. fl. djurlämningar. Följande arter äro här funna:

Alnus glutinosa, rotved.
Camptothecium nitens, enstaka grenar och blad.
Pinus silvestris, rotved.

Hyalinia hammonis, skalfragment.
Limnæa truncatula, 1 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana* f. *mitis*, 3 ex.

2. *Mosstorf*, 0.2 m. mäktig. Denna är närmast sanden föga förmultnad och här, liksom öfverallt å lokalen där lagret varit åtkomligt, hufvudsakligast bildad af

Camptothecium nitens.

Dessutom innesluter den äfven andra växtlämningar i mängd, under det att mollusker äro tämligen sällsynta. Nedanstående fossil ha här erhållits:

Alnus glutinosa, rotved.
Betula alba, smärre grenar.
Carex sp., 3 frögömmen.
Pinus silvestris, rotved.
Ranunculus (*reptans?*), 1 nöt.
Salix (*aurita?*), rotved och smärre grenar.

Helix pulchella, 2 ex.
» *ruderata*, 1 ex.
Hyalinia hammonis, 3 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana* f. *mitis*, 2 ex.
» *muscorum*, 1 ex.

3. *Bleke*, 0.2 m. mäktigt, växellagrande med förmultnad mosstorf. I detta ha följande mollusker insamlats:

Cionella lubrica, allm.
Conulus fulvus, » .
Helix fruticum, 1 skalfragment.

Digitized by Google

Helix pulchella, allm.
Hyalinia hammonis, allm.
» *petronella*, 4 ex.
Limnæa truncatula, 5 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana* f. *mitis*, allm.
Succinea putris, täml. allm.

4. *Grusartad kalktuff*, 0.3 m. mäktig. Denna, som är föga skarpt begränsad mot bleket, innehåller inga bestämbara växtlämningar, men däremot talrika mollusker. Af dylika äro jämte samtliga i det underliggande bleket funna arter nedanstående här iakttagna:

Carychium minimum, 2 ex.
Helix hortensis, skalfragment.
Helix pygmæa, 3 ex.
» *ruderata*, 2 ex.
Limax sp., 1 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 2 ex.
» *substriata*, 1 ex.

5. *Torf*, 0.2 m. mäktig. Af det ursprungliga lagret, hvars öfre partier blifvit bortförda, återstår numera endast själfva bottenlagret, och, alldenstund talrika tuffpartiklar förekomma i torfven, torde det vara tvifvelaktigt huruvida ens detta är orubbadt. De härstädes funna djur- och växtarterna äro dock hufvudsakligast desamma, som anträffats i motsvarande, från föregående profil beskrifna torflager.

I sänkans västligaste del å ömse sidor om den bäck, som utgör gräns mellan Sigridslunds och Greflunda ägor, är kalktuffen öfverallt ersatt af bleke. I en emellan denna bäck och förutnämnda kärrhåla upptagen profil, *Profil C*, har nedanstående lagerföljd iakttagits:

1 (underst). *Sand*. Dennas öfre partier äro uppfyllda af smärre mossfragment, hufvudsakligast af

Camptothecium nitens.

Dessutom träffas här rötter af

Pinus silvestris

samt skal af följande mollusker:

Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 1 ex.
» » » f. *mitis*, 1 ex.
» sp., skalfragment.
Succinea pfeifferi, 2 ex.

Digitized by Google

2. *Mosstorf*, 0.4 m. mäktig. Denna, som *längst ned* är föga förmultnad, synes företrädesvis vara bildad af

Camptothecium nitens,

till någon del äfven af

Hypnum commutatum och

Mnium cuspidatum.

I denna undre del af mosstorfven ha dessutom följande växtlämningar insamlats:

Alnus glutinosa, rotved.

Betula alba, smärre grenar.

» *nana?* 1 frukt.

Carex sp., 2 frögömmen.

Cenococcum geophilum, 1 ex. enligt bestämning af GUNNAR ANDERSSON, som förut påvisat förekomsten af detta fossil i flera af Finlands torfmossar, såväl i Dryaszonen som i yngre aflagringar.[1]

Comarum palustre, 1 nöt.

Empetrum nigrum, 6 fruktstenar.

Juniperus communis, 1 frö.

Pinus silvestris, rotved och vedsplittror.

Salix (*aurita?*), talrika rötter och grenar.

Vidare äro här funna åtskilliga insektlämningar samt nedanstående mollusker:

Helix pulchella, 2 ex.

Limnæa truncatula, 2 ex.

Pupa alpestris var. *shuttleworthiana* f. *mitis*, 1 ex.

Högre upp är mosstorfven starkt förmultnad och växellagrar med bleke. Detta innesluter talrika konkretioner af kalk och järnockra, hufvudsakligast afsatta omkring smärre rottrådar. De här erhållna fossilen utgöras af:

Carex 2 sp., frögömmen.

Cenococcum geophilum, 1 ex.

Rubus idæus, 2 fruktstenar.

Carychium minimum, 1 ex.

Cionella lubrica, 4 ex.

Conulus fulvus, allm.

---

[1] Studier öfver Finlands torfmossar och fossila kvartärflora, Bulletin de la Commission Géologique de Finlande n:r 8, Helsingfors 1898, sid. 140.

Digitized by Google

Helix pulchella, 4 ex.
» *strigella?*, skalfragment.
Hyalinia hammonis, allm.
Limax sp., 1 skalfragment.
Pupa alpestris var, *shuttleworthiana*, 6 ex.
» » » f. *mitis*, 2 ex.
» *antivertigo*, 11 ex. m. fl. ofvan anförda arter.

3. *Bleke*, c. 0.45 m. mäktigt. De i detta inneslutna fossilen inskränka sig till mollusker. Af dylika, som äro synnerligen talrika, förekomma här liksom i motsvarande lager från de båda ofvan beskrifna profilerna nästan uteslutande landsnäckor. Jämte de flesta i sanden och mosstorfven funna arter ha följande anträffats:

Helix costata, 5 ex.
» *fruticum*, skalfragment.
» *hortensis*, » .
» *pygmæa*, 1 ex.
Limax sp., 14 ex.
Pupa substriata, 9 ex.

4. *Torf*, c. 0.25 m. mäktig. I fråga om dennas öfre delar torde äfven här anledning måhända finnas att betvifla det de verkligen befinna sig i orubbadt läge, och torde därför en närmare redogörelse för de däri anträffade fossilen vara af föga intresse. I torfvens bottenlager, hvilket däremot synes vara orubbadt, ha här liksom annorstädes å lokalen, jämte åtskilliga ännu ej bestämda frön, insamlats stamdelar, vedsplittror m. fl. lämningar af *Alnus glutinosa* och *Salices*.

Enligt af ägaren till Sigridslund, LARS NILSSON, benäget lämnad uppgift, anträffades därstädes för ett tiotal af år sedan vid upptagning af bleke ett älghorn, som tillvaratogs och ännu finnes i behåll. Fyndet gjordes i lokalens södra del, längst ned i därvarande mäktiga blekelager. Hornet i fråga har varit fälldt. Detta är af intresse i så måtto som sannolikheten för att läget varit det ursprungliga därigenom i viss mån torde ökas. Annorlunda ha nog i allmänhet förhållandena gestaltat sig med skelettlämningar af de i mossar omkomna djuren, hvilka helt visst nedsjunkit mer eller mindre djupt i den lösa massan. Ej långt ifrån det ställe, där älg-

Digitized by Google

hornet fanns, anträffades enligt samme sagesman ungefär samtidigt och äfvenledes djupt ned i bleket diverse ben anhopade till sådan mängd, att tvänne större korgar kunde fyllas därmed. Åtskilliga af dessa ben, däribland flera af »fåglar», lära visserligen tillvaratagits, men kunde vid mitt besök ej återfinnas, hvarför jag ej varit i tillfälle att kontrollera uppgiften.

De i det föregående omnämnda fynden af fur ådagalägga tydligen, att denna redan fanns å lokalen vid den tid, då såväl kalktuffen som det med denna samtidiga bleket afsattes. Enär för öfrigt i dessa lager ej anträffats andra fossil än sådana, som förut äro kända från furuzonen, kan det vidare synas som skulle afsättningen af kalktuff och bleke här redan varit afslutad då eken infann sig i omgifningarna. Visserligen berättigar ej ensamt den omständigheten, att inga lämningar erhållits vare sig af ek eller andra för ekzonen karakteristiska fossil, till det antagande, att eken vid nämnda tid ej varit för handen i denna trakt, men då därtill kommer, att bildningen i fråga, som på olika ställen upprepade gånger varit föremål för omfattande undersökningar, allestädes visat en rik men ändock mycket ensartad fauna, torde likväl skäl förefinnas för ett dylikt antagande. Först i den kalktuffen öfverlagrande torfven möta oss för ekzonen karakteristiska fossil, men dessa inskränka sig dock till mollusker.

Med undantag af ett äldre särdeles vackert bokbestånd, som bekläder den östra dalsluttningen vid Sigridslund, förekommer numera ej någon egentlig skog i denna trakt. Den sist uthuggna skogen synes här företrädesvis hafva utgjorts af bok, till någon del äfven af ek. Af en äldre uppgift kunde det synas, som skulle äfven furen i denna del af provinsen bibehållit sig ganska länge och förefunnits i vida senare tid, än hvad man i allmänhet torde hafva ansett. Buhrmann upptager nämligen å sin i det föregående omnämnda karta ett sydost om Vidtsköfle utmed kusten befintligt område, som på slutet af 1600-talet var bevuxet med fur. Det torde dock vara tvifvelaktigt, huruvida ej denna furuskog varit planterad, såsom fallet är ej blott med den, som för närvarande förekommer därstädes, utan äfven med de furudungar, hvilka träffas på ett och annat ställe något längre från kusten i samma trakt. Samtliga dessa spridda

Digitized by Google

furubestånd äro nämligen rester af planteringar, vid olika tillfällen gjorda till skydd mot flygsanden. Tiden, från hvilken de första furuplanteringarna förskrifva sig, kan visserligen ej närmare bestämmas, men enligt en gängse tradition skulle den vara att förlägga ganska långt tillbaka. Antagligen är det samma tradition, som LINNÉ[1] afser, då han omnämner en öster om Vidtsköfle befintlig »lund af tall, som forna verlden lärer planterat att därmed dämpa sanden».

Att sandfälten i denna trakt sedan längre tid tillbaka varit bevuxna med fur, framgår äfven däraf, att djupt ned i de sanddrifvor, som nu beklädas af hundraåriga eller ännu äldre furor, ha i senare tid anträffats stubblager, härrörande af en äldre furugeneration. Ett dylikt stubblager blottades nämligen 1889, då ett djupare afloppsdike framdrogs genom den betydliga flygsandsdrifva, som öster om Vidtsköfle sträcker sig ett godt stycke kusten utefter. Vid detta tillfälle visade det sig visserligen tydligt, att här förelågo lämningar af ett af stormen nedbrutet furubestånd, men huruvida detta varit planteradt eller utgjort en kvarlefva af den gamla urskogen, kan för närvarande ej afgöras.

Att emellertid furen, om också endast såsom relikt, fortlefvat på ett och annat ställe i södra Skåne långt efter bokens invandring, framgår af vid Benestad nyligen gjorda fynd. Vid ett betydligare jordskred, som 1902 ägde rum därstädes, anträffades i de nedskridna men ännu fullt sammanhängande lagren talrika trädstubbar, däribland åtskilliga af fur, under omständigheter, hvilka otvifvelaktigt ådagalägga, att furen ännu fanns växande här, då man började tillgodogöra sig kalktuffen. Stubbarna befunno sig nämligen i öfversta delen af ett lager, helt och hållet bestående af afrymningsmaterial, som undan för undan nedvräkts för att åtkomma de fasta tufflagren, samt hade rötterna djupt invuxna i den underliggande massan. Tydligen kan ingen bestämd uppgift lämnas angående tiden, då kalktuffen först började brytas, men antagligt är att denna tidpunkt ej kan förläggas till mycket före 1100-talet, vid hvilken tid, såsom man med bestämdhet vet, kalkbrytning i större skala här företagits.[2]

[1] Anf. arb., sid. 108.
[2] C. KURCK, anf. arb. sid. 3—5.

Den vegetation, som för närvarande förekommer å kalktufflokalen vid Sigridslund, omfattar nedanstående arter:

Träd och buskar:

Alnus glutinosa, *Corylus Avellana*, *Cratægus monogyna*, *Prunus Padus*, *P. spinosa*, *Ribes alpinum*, *Rubus idæus*, *Viburnum Opulus* m. fl.

Örter:

Achillea millefolium, *Agrostis stolonifera*, *Athyrium Filix femina*, *Briza media*, *Caltha palustris*, *Carduus crispus*, *Carex glauca*, *C. Oederi*, *C. vesicaria*, *Chrysanthemum Leucanthemum*, *Cirsium acaule*, *C. lanceolatum*, *C. oleraceum*, *C. palustre*, *Eleocharis palustris*, *Epilobium parviflorum*, *Equisetum palustre*, *Galium uliginosum*, *Geum rivale*, *Glyceria fluitans*, *Holcus lanatus*, *Juncus articulatus*, *J. compressus*, *J. conglomeratus*, *J. effusus*, *Lathyrus pratensis*, *Leontodon autumnalis*, *Lysimachia vulgaris*, *Medicago lupulina*, *Mentha aquatica f. capitata*, *Menyanthes trifoliata*, *Parnassia palustris*, *Pinguicula vulgaris*, *Plantago major*, *Polypodium vulgare*, *Potentilla erecta*, *Primula farinosa*, *Prunella vulgaris*, *Pteris aquilina*, *Ranunculus acris*, *R. flammula*, *R. repens*, *Sagina nodosa*, *Sium angustifolium*, *Spiræa Ulmaria*, *Succisa pratensis*, *Trifolium repens*, *Tussilago Farfara*, *Valeriana dioica*, *V. officinalis* m. fl.

Mossor:

Amblystegium filicinum, *Climacium dendroides*, *Fegatella conica*, *Hypnum commutatum*, *H. cuspidatum*, *H. falcatum*, *H. uncinatum*, *Marchantia polymorpha*, *Mnium cuspidatum*, *M. hornum*, *M. undulatum*, *Philonotis calcarea*, *P. fontana* m. fl.

Hvitaby.

Öster om Hvitaby kyrka å sluttningarna mellan Hvitabybäcken och den norr därom befintliga väg, som förer österut mot Hvitemölla, förekommer kalktuff å ett ganska betydligt område. Denna, som öfverlagras af torf eller mylljord, är vanligen af grusartad beskaffenhet och öfvergår mot djupet i

Digitized by Google

bleke. De mäktigaste aflagringarna träffas omkring 0.5 km. öster om kyrkan, ungefär midt emellan vägen och nämnda vattendrag. De äro afsatta utmed tvenne nära intill hvarandra befintliga smärre bäckar, aflopp för härvarande numera föga gifvande källor. Äfven denna kalktuff har användts såsom jordförbättringsmedel och tillgodogöres fortfarande på dylikt sätt.

Profil A. I en strax invid den sydligaste af de nämnda bäckarna upptagen profil ha följande lager blottats:

1 (underst).	**Sand**	0.2 m. +	mäktig.
2.	**Mosstorf**	0.2 »	»
3.	**Bleke**	0.4 »	»
4.	**Grusartad kalktuff**	0.5 »	»
5.	**Torf**	0.2 »	»

1. I *sanden*, som genomsättes af en och annan senare invuxen trädrot, ha inga fossil erhållits.

2. *Mosstorfven*, som delvis är starkt förmultnad, synes äfven å denna lokal hufvudsakligast vara bildad af *Camptothecium nitens*. De bestämbara fossil, som dessutom anträffats i densamma, utgöras af:

Alnus glutinosa, rotved.
Betula alba, vedsplittror och smärre grenar.
Salix (*aurita?*), stamdelar och rotved.

Helix pulchella, skalfragment.
Pupa alpestris, var. *shuttleworthiana* f. *mitis*, 2 ex.
Succinea sp., skalfragment.
Valvata cristata, 1 ex.

3. *Bleket* växellagrar i tunna ränder med förmultnad mosstorf och är fattigt på växtlämningar. I detsamma finner man däremot landsnäckor i mängd, under det att sötvattensmollusker och ostrakoder förekomma mycket sparsamt. Bland de i allmänhet sönderkrossade skalen ha följande arter kunnat bestämmas:

Candona sp., 1 ex.
Cionella lubrica, 3 ex.
Clausilia laminata, 2 ex.
Helix costata, 5 ex.
» *hortensis*, skalfragment.

Digitized by Google

Helix fruticum, 2 ex.
» *pulchella*, allm. Af de insamlade exemplaren torde åtskilliga vara att hänföra till den mellan ifrågavarande art och *H. costata* stående, af WESTERLUND beskrifna *H. adela*, hvilken form äfven iakttagits i flera af de från de föregående lokalerna beskrifna tuff- eller blekelagren.
» *ruderata*, 1 ex.
» *strigella*, 2 ex.
Hyalinia crystallina, 1 ex.
» *hammonis*, täml. allm.
» *petronella*, 2 ex.
Limax lævis, 8 ex.
Limnæa peregra, 1 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 2 ex.
» » » f. *mitis*, 5 ex.
» *muscorum* f. *unidentata*, 14 ex. Talrika skal af yngre individ torde äfven vara att hänföra till denna varietet, fast tänder ännu saknas.
Succinea pfeifferi, 8 ex.
Valvata cristata, 1 ex.
Vitrina pellucida, 1 ex.

4. *Kalktuffen* innehåller fragment af inkrusterade mossor samt mindre väl bevarade aftryck af träd- eller busklämningar (smärre grenar, blad m. m.). Af bestämbara växtfossil ha endast erhållits:

Potamogeton sp., 1 fruktsten.
Viola sp., 1 frö.

Däremot äro anträffade talrika i allmänhet mycket fragmentariska skal af mollusker, särskildt landsnäckor. Jämte samtliga ofvan uppräknade arter ha nedanstående här insamlats:

Carychium minimum, 2 ex.
Clausilia plicatula, 1 ex.
Clausilia bidentata, skalfragment.
Conulus fulvus, 6 ex.
Helix pygmæa, 1 ex.
Hyalinia nitens, 3 ex.
Limnæa truncatula, 2 ex.
Pupa edentula, 1 ex.
» *substriata*, 1 ex.

Digitized by Google

5. *Torfven* synes vara tämligen fattig på fossil. I gränslagret mellan denna och kalktuffen äro endast funna några få, redan i de underliggande lagren iakttagna molluskarter samt följande växtlämningar:

Carex sp., 2 frögömmen.
Chenopodium (eller *Atriplex*) sp., 1 frö.
Corylus Avellana, nötter.
Sambucus nigra?, 1 frö. Enligt GUNNAR ANDERSSON är visserligen detta, liksom åtskilliga af de vid Eskatorp anträffade till denna art hänförda fröna, af en kortare och bredare form, påminnande om den, som förekommer hos *S. Ebulus*, men å andra sidan finnes i den stora samlingen därifrån så rikligt med frön af den mera långsträckta, djupare fårade form, som är karakteristiska för *S. nigra*, att han ej tvekar om, att denna är den förhandenvarande arten. Af denna kunna äfven bredare frön träffas.
Sparganium sp., 1 fruktsten.

Profil B. I en utmed nordsidan af den norra bäcken befintlig sluttning utgöres bildningen af följande lager:

1 (underst).	**Sand**	0.2 m. + mäktig.
2.	**Fast kalktuff**	0.2 » »
3.	**Bleke**	1.0 » »

1. I *sanden* äro ej heller här några fossil anträffade.
2. *Fast kalktuff.* Denna har uppstått af mossor, som vuxit å stället och efter hand inkrusterats. I lagrets undre delar äro mossorna tämligen starkt nedtryckta, men i de öfre partierna intaga de ofta samma ställning som i friska tillståndet. På grund af det i kalktuffens mellanrum inlagrade bleket äro mossorna i allmänhet synnerligen väl bevarade, så att äfven deras finaste detaljer kunna iakttagas. I lagret, som synes vara bildadt uteslutande af

Hypnum falcatum,

ha endast nedanstående snäckor erhållits:

Hyalinia hammonis, 5 ex.
Pupa alpestris var. *shuttleworthiana*, 1 ex.
» » » f. *mitis*, täml. allm.
» *columella*, 2 fullständiga och åtskilliga fragmentariska exemplar. Å ett af de senare förekommer en tandlik knöl å spindeln nära mynningväggen.

Digitized by Google

Pupa muscorum f. *unidentata*, 1 ex.
Succinea pfeifferi, 3 ex.

3. *Bleket*, som förekommer under en mycket tunn betäckning af mylljord, synes, frånsedt ett och annat inkrusteradt mossfragment samt obestämbara kalkafgjutningar af frön, knappast innehålla några växtfossil. Däremot ha de flesta af de från *profil A* anförda snäckorna här återfunnits.

I blekets öfre partier tillkomma dessutom flera andra å denna lokal förut ej iakttagna arter, såsom:

Helix arbustorum, 2 ex.
» *incarnata*, 4 ex.
» *rotundata*, 2 ex.

Såväl de å lokalen rådande nivåförhållandena som de båda profilernas belägenhet nära intill hvarandra torde helt visst berättiga till den slutsats, att den närmast ofvan beskrifna fasta kalktuffen motsvaras af den mosstorf, som i *profil A* utgör den egentliga blekebildningens underlag. Att döma af lagringsförhållandena liksom af den öfverensstämmelse, som enligt hvad förut visats råder emellan molluskfaunan i de undre blekepartierna uti *profil B* å ena sidan och den i bleke- och tufflagren i *profil A* uppträdande å andra sidan, synas äfven dessa bildningar motsvara hvarandra. Om man undantager *Clausilia plicatula*, hvilken möjligen först invandrat med eken, är denna molluskfauna i det närmaste densamma som den, hvilken iakttagits vid Sigridslund i därvarande förmodade aflagringar från furuzonen. Icke dess mindre skulle det måhända kunna vara tvifvel underkastadt, huruvida här vid Hvitaby de nämnda lagren ej äro af yngre ålder än man på grund af nämnda omständighet skulle kunna förmoda. I blekets öfre partier i *profil B*, hvilka utan synligt afbrott i blekebildningen hvila å lagret i fråga, har nämligen liksom vid Mellby kunnat påvisas förekomsten af *Helix incarnata*. Häraf framgår säkerligen, såsom förut framhållits, att åtminstone denna del af bleket blifvit afsatt, sedan eken var inkommen, och detta till och med i en relativt ganska sen tid. Huruvida detta blekelager är af samma ålder som det öfversta torflagret från *profil A*, kan däremot i brist på mera karakteristiska fossil ej sägas med bestämdhet.

Den nuvarande vegetationen å lokalen i fråga omfattar följande arter:

Digitized by Google

Träd och buskar:

Alnus glutinosa, *Corylus Avellana*, *Cratægus monogyna*, *Evonymus europæa*, *Fraxinus excelsior*, *Prunus Padus*, *P. spinosa*, *Rosa*, *Sambucus nigra*, *Sorbus Aucuparia*, *Viburnum Opulus*.

Örter:

Achillea Millefolium, *Angelica silvestris*, *Athyrium Filix femina*, *Briza media*, *Cerastium vulgatum*, *Cirsium acaule*, *C. lanceolatum*, *C. oleraceum*, *Epilobium hirsutum*, *E. parviflorum*, *E. roseum*, *Equisetum pratense*, *Galeobdolon luteum*, *Geranium Robertianum*, *Geum rivale*, *Lathyrus pratensis*, *Medicago lupulina*, *Mentha aquatica*, *Myosotis palustris*, *Oxalis Acetosella*, *Plantago major*, *P. lanceolata*, *Potentilla Anserina*, *P. erecta*, *Prunella vulgaris*, *Ranunculus acris*, *R. Flammula*, *R. repens*, *Sium angustifolium*, *Spiræa Ulmaria*, *Triglochin palustre*, *Tussilago Farfara*, *Veronica Beccabunga* m. fl.

Mossor:

Amblystegium filicinum, *Brachythecium salebrosum*, *B. rivulare*, *Fegatella conica*, *Hypnum cuspidatum*, *H. commutatum*, *H. falcatum*, *H. uncinatum*, *Mnium undulatum*, *M. hornum*, *Pellia epiphylla* m. fl.

Kalktuff träffas dessutom söder om Hvitabybäcken å den till Hjelmaröds by hörande marken. I regel också här grusartad, eller å sankare ställen ersatt af bleke, bildar den likväl någon gång äfven fasta lager, ehuru dessa äro af ringa mäktighet. Ett dylikt mer eller mindre sammanhängande lager har iakttagits å ägorna till hemmanet Hjelmaröd n:r 4. Denna fasta tuff, som öfverlagras af mylljord eller torfdy, består hufvudsakligast af inkrusterade mossor men innesluter därjämte aftryck af grenar, blad m. fl. lämningar af en trädvegetation, särskildt hassel.

Som synes har jag, oaktadt mitt uppdrag egentligen afsåg den fossila floran, ej tvekat att i denna redogörelse äfven

Digitized by Google

lämna en utförlig beskrifning af den i kalktuffen uppträdande rika molluskfaunan. Det kan måhända synas, som hade väl mycken uppmärksamhet ägnats denna senare, men att den icke dess mindre är fullt berättigad, framgår redan däraf, att i åtskilliga fall, då karakteristiska växtfossil saknats, upplysning om lagrens ålder endast stått att vinna genom undersökning af molluskfaunan. I allmänhet bör nämligen, då man känner de nu lefvande snäckornas existensbetingelser, den fossila molluskfaunan ofta nog kunna lämna ganska god upplysning om den samtidiga vegetationens allmänna karaktär. Med kännedom om floran och faunan kunna vi därpå vidare draga slutsatser om det vid tiden för tuffens eller blekets bildande rådande klimatet. Härvid bör dock tagas i betraktande att sambandet emellan floran och faunan ej uteslutande beror af klimatologiska förhållanden, utan att tvärtom detta samband regleras af många faktorer af mera växlande art, än hvad man i allmänhet tager med i beräkning. Att nu närmare inlåta oss på en undersökning af alla dessa samverkande faktorer skulle emellertid föra för långt. Vi vilja därför här endast framhålla, hurusom markens större eller mindre kalkhalt inom olika områden, frånsedt den direkta roll kalken alltid spelar såsom ett för många växter såväl som mollusker nödvändigt existensvillkor, blir af ej ringa betydelse, därigenom att mångenstädes just kalkaflagringar, tuff och bleke, erbjudit de bästa betingelser för den forntida faunans och florans bevarande. Det är också hufvudsakligen genom de i kalktuff eller bleke gjorda fynden, som vi erhållit någon kännedom om land- och sötvattensmolluskernas forntida utbredning. En del af de iakttagelser, som i detta hänseende kunnat göras, äro af mera allmänt intresse. Särskildt att beakta äro de växlingar, som arternas utbredningsområden under tidernas lopp varit underkastade, och framför allt de förskjutningar af nord- och sydgränserna, som så småningom ägt rum. Härvid är tydligen, i analogi med förhållandena inom växtvärlden, sydgränsens framryckande mot norr eller nordgränsens tillbakavikande mot söder de anmärkningsvärdaste och mest i ögonen fallande företeelserna. Åtskilliga exempel på dylika förskjutningar skola i det följande anföras.

Bland de arter, hvilkas *sydgräns* framflyttats mot norr, vilja vi först nämna *Pupa columella*, som fordom fanns i Skåne, hvarifrån den dock försvunnit, troligen samtidigt med

Digitized by Google

furens undanträngande norrut. Arten träffas nämligen, om också sparsamt, i Skånes aflagringar tillhörande furuzonen, men blir i ekzonen allt mera sällsynt, ersatt som det vill synas af den närstående *P. edentula.* Utanför sitt egentliga till trakterna emellan 67$^{1}/_{2}$° och 61° n. br. begränsade utbredningsområde är den iakttagen lefvande blott å en enda lokal å Gottland.[1] En annan art, hvars utdöende i Skåne äfven torde stå i samband med furens vandring norrut, är *Pupa genesii.* Inom denna provins flerstädes iakttagen i furuzonens aflagringar, försvinner också den ganska snart i ekzonens. Lefvande är åter arten inom vårt land endast känd från tvenne fyndställen, af hvilka det sydligaste är beläget i Västergötland, under det att det nordligaste befinner sig vid c. 63° n. br.[2] I detta sammanhang är äfven att anföra en annan snäcka, *Helix ruderata.* Nästan öfverallt inom landet ända upp till c. 69° n. br. synnerligen vanlig,[3] men i södra Skåne för närvarande ganska sällsynt, är denna art inom provinsens sydligaste delar till och med helt utdöd, men förekommer likväl i samma trakter icke allenast i furuzonens utan äfven i ekzonens lager. Inom ekzonen synes den likvisst aftaga i mängd samt, i likhet med hvad fallet är å de ställen, där den nu saknas, ersättas af *H. rotundata.* Artens utdöende i södra Skåne torde väl snarast stå i samband med ekens undanträngande genom boken.

Såsom redan nämnts, hafva vi å andra sidan äfven fynd, som visa hurusom för vissa mollusker utbredningsområdenas *nordgräns* förskjutits mot söder. Sålunda är *Helix aculeata,* som för närvarande ej förekommer lefvande i Närke eller norr om denna provins, därstädes af d:r K. KJELLMARK[4] anträffad i kalktuff vid Berga, och i Jämtland har doc. R. SERNANDER[5]

[1] C. A. WESTERLUND, Synopsis molluscorum etc. sid. 62.

[2] Densamme, anf. arb., sid. 63. I detta hans arbete äro flera af mig lämnade uppgifter rörande fyndställen för fossila snäckor på grund af missförstånd felaktigt återgifna. Å sid. 63 är sålunda fyndorten för den af mig i kalktuff vid Benestad och Örup anträffade *Pupa genesii* förlagd till Petersborg i Smedstorps socken. Vidare angifves å sid. 46 den af mig å de båda nämnda kalktufflokalerna äfvenledes funna *Helix aculeata* var. *sublævis* vara från Stenstorp. Slutligen anföres å sid. 99, 107 och 139 den sistnämnda lokalen i stället för Smedstorp såsom fyndställe för flera nya, af mig i bleke insamlade och af WESTERLUND i »Malokolog. Bidrag» (Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förhandl., 1881) beskrifna sötvattensarter eller former, såsom *Limnæa prisca*, *L. palustris* var. *stenostoma* och *Valvata glacialis.*

[3] Densamme, anf. arb., sid. 203.

[4] Anf. arb., sid. 145, 149.

[5] R. SERNANDER, Några bidrag till den norrländska kalktufflоran, Botaniska notiser 1890, sid. 137, 139.

Digitized by Google

vid Näset och vid Filstabäcken, likaledes i kalktuff, påvisat förekomsten af *Pupa muscorum* ej obetydligt nordligare än den hittills iakttagits lefvande. Utan tvifvel skulle åtskilliga andra dylika exempel kunnat framdragas, i fall blott kännedomen om den forntida molluskfaunan särskildt inom de nordligare delarna af de olika arternas utbredningsområden varit större än nu är förhållandet.

Men det gifves äfven fakta af annan art, hvilka tillåta slutsatser gående i samma riktning som den, till hvilken ofvan gjorda jämförelse emellan den fossila och den recenta molluskfaunan redan fört oss. I flera fall visa sig nämligen en arts nordligaste, till särskildt gynnade lokaler, inskränkta förekomster så fjärmade från det egentliga utbredningsområdet, att man med kännedom om de förhållanden, under hvilka arten fordom lefvat, snarast torde böra tolka dem såsom relikter, hvaraf tydligen också följer, att arten numera är stadd på återtåg söderut. Dessa relikter härröra med all sannolikhet från det varmare skede af Litorinatiden, då ett klimat gynnsammare än det nuvarande var rådande i ifrågavarande trakter och åtskilliga därstädes sällsynta eller ej längre lefvande skogsträd hade en mera vidsträckt utbredning. Ett särdeles tydligt exempel härpå lämnar *Helix strigella*. Enär denna snäcka är anträffad i Skåne i lager otvifvelaktigt tillhörande *furuzonen*,[1] borde man på grund däraf vänta sig att nu finna den lefvande inom vårt lands fururegion, men så är emellertid ej förhållandet. Artens egentliga utbredningsområde uppnår nämligen för närvarande knappast ekens nutida af GUNNAR ANDERSSON[2] angifna nordgräns, och utanför denna är snäckan endast känd från några få obetydligt nordligare fyndställen, af hvilka det mest aflägsna är beläget vid Osmundsberget i Rättviks socken (c. 61° n. br.).[3] Anmärkningsvärdt och måhända i viss mån talande för nyssnämnda tolkning är det förhållande, att i mer eller mindre omedelbar närhet af de nordligaste fyndorterna för ifrågavarande snäcka också, enligt GUNNAR ANDERSSON,[4] kunnat påvisas förekomsten

---

[1] C. KURCK, anf. arb., sid. 19.

[2] GUNNAR ANDERSSON, Svenska växtvärldens historia, 2:a uppl., Stockholm 1896, kartan.

[3] C. A. WESTERLUND, Sveriges, Norges och Danmarks land- och sötvatten-mollusker, sid. 133.

[4] GUNNAR ANDERSSON, Hasseln i Sverige fordom och nu, S. G. U. Ser. Ca, n:r 3, Stockholm 1902, sid. 103—104.

Digitized by Google

af lefvande hassel, här själf en relikt från förutnämnda varmare tid. Upplysande i berörda hänseende äro äfven de förhållanden, under hvilka en annan flerstädes i södra Sverige i aflagringar från *furuzonen* iakttagen snäcka, *Helix hortensis*, nu förekommer. Denna, hvars närvarande utbredningsområde i det närmaste sammanfaller med föregående arts, är nämligen utanför detta, d. v. s. norr om ekens nutida nordgräns, blott funnen å ett enda ställe, beläget vid Oviken i Jämtland[1] och sålunda ej mindre än omkring $2^3/_4$ breddgrader nordligare än närmast sydligare kända fyndställe, Norrgovik i Grangärde socken i Dalarne (c. $60^1/_4$° n. br.).[2] I sammanhang härmed torde äfven böra anföras de i Jämtland vid Östersund (c. $63^1/_4$°) och Offerdal (c. $63^1/_2$° n. br.) gjorda fynden af *Succinea oblonga*,[3] en art, som likaledes lefvat samtidigt med furen och hvilken, enligt hvad fynd från landets södra provinser visa, fordom ej allenast varit mera allmänt spridd utan till och med lefvat i trakter, t. ex. i Västergötland,[4] hvarest den numera synes alldeles saknas. Ofvanför $59^1/_2$° n. br„ hvarest nordgränsen för artens egentliga utbredningsområde torde vara att förlägga, ifall öfver hufvud taget någon sådan gräns kan preciseras för denna i sitt uppträdande öfverallt synnerligen sporadiska snäcka, är, frånsedt de båda nämnda lokalerna, Arbrå i Helsingland (c. $61^1/_2$° n. br.)[5] det enda öfriga hittills kända fyndstället. Flera andra exempel skulle kunna anföras. Att också dessa från Jämtland anförda fynd af *Helix hortensis* och *Succinea oblonga* äro att anse såsom relikter från förutnämnda varmare tid synes vara sannolikare, än att molluskerna i fråga skulle ha infunnit sig å dessa spridda och djupt in i landet belägna ställen först efter den klimatförsämring, som sedermera inträdde. Möjligen stå de nämnda förekomsterna i samband med den invandring från Norge, som öfverjägmästare ÖRTENBLAD[6] för

---

[1] C. A. WESTERLUND, Synopsis molluscorum etc., sid. 57—58.

[2] Densamme, Sveriges, Norges och Danmarks land- och sötvatten-mollusker, sid. 98.

[3] Densamme. Synopsis molluscorum etc., sid. 88.

[4] J. M. HULTH, Über einige Kalktuffe aus Westergötland, Bull. of the Geol. Inst. of Upsala, n:r 7, vol. IV, part. I, 1898, s. 103—105.

[5] C. A. WESTERLUND, sist anf. ställe.

[6] TH. ÖRTENBLAD, Om skogarne och skogshushållningen i Norrland och Dalarne. Bihang till Domänstyr. und. berätt. rör. skogsväsendet år 1893, Stockholm 1894, sid. 54—55. — Har Norrlands skogsflora erhållit bidrag från Norge, Tidskrift för skogshushållning 1895, sid. 25—34.

Digitized by Google

åtskilliga af de norrländska skogsträdens vidkommande trott sig kunna påvisa.

I Finland, hvars molluskfauna i allmänhet väl öfverensstämmer med den, som förekommer å motsvarande breddgrader i Sverige, är sålunda enligt d:r A. LUTHER[1] *Helix hortensis* ej iakttagen nordligare än vid Björneborg, c. 61½°, under det att det nordligaste fyndstället för *H. strigella* uppgifves vara Kexholm (61°), d. v. s. å ungefär samma latitud som denna art är funnen i Sverige.

Huruvida däremot äfven åtskilliga närmare Bottenhafvets kust å ett och annat ställe vid sina nordgränser lefvande molluskarter därstädes äro att räkna såsom relikter, torde vara mera tvifvelaktigt. Visserligen skulle måhända den antydan till förkrympning af skalen, hvilken CLESSIN[2] iakttagit hos flera, under nämnda förhållanden nu lefvande mollusker, såsom *Helix lapicida*, *Hyalina nitida* m. fl., kunna tala för ifrågavarande förekomsters reliktnatur. Men å andra sidan är ingalunda den möjligheten utesluten, att på grund af de gynnsammare existensbetingelser, som kustklimatet i allmänhet erbjuder, arterna i fråga i en senare tid kunnat sprida sig norrut kusten utefter och därifrån uppför floddalarna till sina nuvarande isolerade platser. Måhända kommer Norrlands subfossila, hittills föga kända molluskfauna, då den som man vill hoppas snart nog blir närmare undersökt, att erbjuda uppslag af stort intresse äfven för de frågor, som här vidrörts.

Vid min beskrifning af de olika lokalerna har jag omnämnt åtskilliga mollusker, hvilka enligt hvad de fossila fynden angifva, invandrat med eken, men för närvarande ingenstädes uppnå dennas nutida nordgräns och öfverallt utom i de sydligaste provinserna förekomma mera sporadiskt. Att med den kännedom vi nu äga om dessa molluskers fossila utbredning inom de nordligaste gränsområdena afgöra, huruvida arterna äro stadda i framryckning eller på tillbakagång, torde för tillfället ej vara möjligt. Af det sätt, på hvilket ifrågavarande mollusker nu äro fördelade inom de respektive utbredningsområdena, vill det emellertid synas som skulle en

---

[1] A. LUTHER, Bidrag till kännedomen om land- och sötvattensgastropodernas utbredning i Finland, Acta Societatis pro Fauna et Flora Fennica, XX, n:r 3, Helsingfors 1901, sid. 66, 71.

[2] S. CLESSIN, Nordschwedische Mollusken, Malakozoologische Blätter 1876, s. 69—70. — Aus meiner Novitäten-Mappe, Malakozoolog. Bl. 1879, s. 15—16.

Digitized by Google

och annan af dem, såsom *Clausilia ventricosa* och *Helix nemoralis* ha inkommit senare än de öfriga.

Bland våra i fossilt tillstånd iakttagna snäckor gifves det åter andra, hvilka, oafsedt att de endast förekomma lefvande i landets allra sydligaste delar, redan på grund af sin utpräglade sydligare karaktär äro att räkna till de sist invandrade representanterna för den fossila molluskfaunan. Hit höra *Acme polita*, som, lefvande blott känd från tvänne fyndställen i Skåne,[1] anträffats i kalktuff såväl vid Benestad som Fyledal, *Helix incarnata*, såsom förut nämnts iakttagen i bleke vid Mellby och Hvitaby samt den vid Benestad och Mellby funna *Clausilia biplicata*. Huruvida samtliga dessa arter, hvilkas egentliga hemvist äro belägna ganska betydligt längre i söder, förefunnos i vårt land redan vid den tid, då förutnämnda klimatförsämring inträdde, eller de först inkommit med boken, torde för närvarande ej kunna afgöras. Därtill är nämligen vår kännedom om de nämnda arternas fossila förekomst ännu alltför ofullständig, inskränkt som den är till de ofvan anförda i Skåne gjorda fynden. Anmärkningsvärdt är emellertid, att dessa arter, enligt hvad spridda fynd utvisa, inom ryska Östersjöprovinserna förekomma vida längre i norr än i vårt land. Sålunda äro *Clausilia biplicata*, som hos oss ej är funnen nordligare än vid Karlskrona (c. 56°),[2] och *Acme polita*, hvars nordligaste fyndställe, Marielund, är beläget vid c. 55³/₄° n. br., båda anträffade i Estland, den förra vid Reval (c. 59¹/₂° n. br.),[3] den senare ej långt därifrån vid Toila,[4] hvarjämte *Helix incarnata*, hvars nordligaste fyndort i Sverige är Huskvarna (c. 57³/₄°),[5] uppgifves vara funnen så långt i norr som vid Pernau[6] och S:t Petersburg (c. 60°).[7] Äfven i Danmark, öfver hvilket land större delen af våra

---

[1] C. A. WESTERLUND, anf. arb., sid. 129. Arten är nyligen af mig funnen lefvande äfven vid Fyledal.

[2] Densamme, anf. arb., sid. 75.

[3] J. v. SIEMASCHKO, Beitrag zur Kenntniss der Konchylien Russlands, Bull. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou, T. XX (1847), n:r 1, p. 112.

[4] FERD. SCHMIDT, Beitrag zur Mollusken-Fauna der Ostseeprovinzen, Sitzungsber. der Natur.-Gesellschaft bei der Universität Dorpat, Bd. VII (1886), s. 343.

[5] C. A. WESTERLUND, anf. arb., sid. 51.

[6] G. GERSTFELD, Aufzählung der in Ehst-, Liv- und Kurland beobachteten Land- und Süssw.-mollusken etc., Corr.-bl. der Naturf. Ver. zu Riga, Jahrg. XI (1859), s. 105.

[7] A. TH. v. MIDDENDORFF, Reise in den äussersten Norden und Osten Sibiriens, Bd II, Th. I, S:t Petersburg 1851, s. 410.

Digitized by Google

landmollusker invandrat, lefva ifrågavarande arter, af hvilka likväl *Helix incarnata* är den enda, som därstädes påvisats fossil.[1] En annan af våra i fossilt tillstånd anträffade snäckor, som, att döma af sin nuvarande spridning likaledes synes hafva invandrat ganska sent, är *Hyalina nitidula*. Utanför sitt egentliga, till Skåne förlagda, utbredningsområde är nämligen denna art endast känd från några få fyndställen, af hvilka de nordligaste, Huskvarna och Visby, äro belägna vid omkr. $57^3/_4°$ n. br.[2]

Ej heller kan tiden närmare bestämmas, då åtskilliga andra af våra mera sällsynta, i sydligaste Sverige lefvande, men i fossilt tillstånd hittills ej iakttagna mollusker inkommit. Möjligen kunna upplysningar i ett eller annat hänseende härom komma att vinnas, när jag hunnit närmare undersöka en af mig förlidet år vid Fyledal i Skåne anträffad, på mollusker synnerligen rik tuffbildning, som, efter hvad däri inneslutna *lämningar af bok* utvisa, blifvit afsatt efter dennas invandring.

---

[1] V. MADSEN, anf. st.
[2] C. A. WESTERLUND, Sveriges, Norges och Danmarks land- och sötvattenmollusker, sid. 46.

Tryckt den 8 december 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

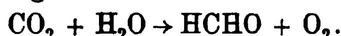
BAND 1.

Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge. I.

Von HANS EULER.

Mitgeteilt am 14. September 1904 durch P. T. CLEVE.

Durch zahlreiche Experimente und Hypothesen hat man den Weg zu finden gesucht, auf dem die Natur in den Pflanzen die Kohlenstoffverbindungen aufbaut, welche die Bedingungen des organischen Lebens bilden. Die erste Frage gilt naturgemäss dem primären Assimilationsprodukt der Kohlensäure. Nach einer bekannten Hypothese von BAEYER[1] betrachtet man gegenwärtig ziemlich allgemein den Formaldehyd als die erste Zwischenstufe zwischen Kohlensäure und Kohlehydraten und formuliert diesen ersten Teil der Assimilation durch die chemische Gleichung:



$$CO_2 + H_2O \rightarrow HCHO + O_2.$$

Diese Reaktion ist viel besprochen, aber in chemischer Hinsicht — sowohl was ihre Grenzen als ihre Geschwindigkeit betrifft — wenig gekannt. Wohl sind sogar Versuche beschrieben worden, nach welchen die Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd im Sonnenlicht auch ausserhalb der lebenden Zelle gelungen sein soll. Allein diese und eine Reihe anderer Angaben über die primäre Assimilation erforderten deutlich Nachprüfungen und Ergänzungen, bevor sie zum Ausgangspunkt weiterer Forschung dienen konnten.

Die Angaben früherer Autoren, sodann die Resultate meiner Nachprüfungen und der daraus sich ergebende Stand unserer Kenntnisse über Bildung und Rolle des Formaldehyds sollen deshalb zunächst kurz mitgeteilt werden.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 3, 68. 1870.

Digitized by Google

Chemische Daten.

1. Zunächst sind hier die auffallenden Resultate von A. Bach[1] anzuführen, welcher angibt, Kohlensäure ohne Mitwirkung von Chlorophyllsubstanz in einer Lösung von Uranacetat reduziert zu haben.

»J'ai fait passer un courant d'acide carbonique bien épuré dans deux flacons contenant chacun une solution à 1,5 pour 100 d'acétate d'urane et exposés aux rayons directs du soleil. Le premier de ces flacons a été enveloppé de papier noir, de façon à intercepter toute la radiation. Une portion de la même solution, placée dans un flacon bouché, a été exposée au soleil en même temps que les deux autres. Dans les nombreuses expériences, que j'ai faites avec un appareil ainsi disposé, j'ai chaque fois constaté que, vingt à trente minutes après le commencement de l'opération, la solution jaune et limpide contenue dans le flacon éclairé commençait à se troubler et prenait une teinte plus ou moins verdâtre. Au bout d'un certain temps, le trouble s'accentuait et, si l'on arrêtait le courant d'acide carbonique, il se formait un dépôt peu considérable, en partie brun clair, en partie brun violacé qui, transporté sur le filtre et lavé, prenait une coloration violette. Abandonné à lui-même sur le filtre, il se colorait en jaune et se transformait en hydrate uranique. Il se dissolvait dans l'acide acétique en laissant sur le filtre une tache brunâtre, qui était insoluble dans un excès d'acide acétique mais disparaissait par l'addition d'une goutte d'acide chlorhydrique. C'était donc un mélange d'hydrates uranique et uraneux analogue à celui qui s'obtient en exposant au soleil une solution d'oxalate d'urane. C'est tout au plus si ce précipité contenait une trace de peroxyde d'urane, comme le ferait supposer la présence de la tache brunâtre, insoluble dans l'acide acétique. *Dans le flacon enveloppé de papier gris et dans le flacon témoin bouché, la solution est restée parfaitement limpide et n'a rien laissé déposer.* — Il est évident que la formation du précipité ne pouvait être attribuée qu'à l'action combinée de la radiation et de l'acide carbonique.

---

[1] Compt. rend. 116, 1145, 1389 [1893]; Arch. scient. phys. nat. Genève [4], 5, 401 [1898].

Digitized by Google

puisque, à l'abri de la radiation ou en l'absence de l'acide carbonique la solution n'a subi aucune modification.»

Diese Ergebnisse deutet Herr Bach im Sinne seiner Hypothesen über die Zersetzung der Kohlensäure in den Pflanzen.[1] Ich habe mich nun zunächst überzeugen wollen, ob wirklich die Kohlensäure an der von Bach beschriebenen Reaktion teilnimmt. Es wurden also die Bach'schen Versuche unter den von ihm angegebenen Bedingungen wiederholt. Seine Resultate bestätigten sich insofern, als wirklich nach Verlauf einer halben Stunde im mässig starken Sonnenlicht in der von Kohlensäure durchströmten Flasche die Trübung beginnt, während die gleichzeitig dem Sonnenlicht ausgesetzte verschlossene Flasche noch klar ist. Aber schon nach einer weiteren halben Stunde zeigt auch die verschlossene Flasche beginnende Trübung und nach ein paar Stunden ist ein in beiden Flaschen ziemlich gleich erheblicher Niederschlag entstanden. Auf das Filter gebracht oxydierten sich diese Niederschläge in der Luft zu rein gelbem Uranihydroxid, das sich in Essigsäure ohne Rückstand auflöste. Ein bräunlicher Fleck wurde auch bei wiederholten Versuchen nie beobachtet. Schon hiernach wurde es wahrscheinlich, dass die Trübung der Uranylacetatlösung nicht durch eine Zersetzung der Kohlensäure veranlasst war. Vielmehr beschleunigt der Kohlensäurestrom das Eintreten der Trübung dadurch, dass er aus der Uranylsalzlösung den Sauerstoff der Luft verjagt; schon geringe Mengen Sauerstoff verhindern nämlich die im Licht eintretende Reduktion der Uranylacetatlösung, wie durch besondere Versuche festgestellt wurde.[2]

Es war also zu erwarten, dass der von Bach beobachtete Effekt durch jeden beliebigen indifferenten Gasstrom hervorgerufen würde. Zur Prüfung wurde zuerst ein Versuch angestellt, bei welchem zwei Flaschen mit Uranylacetatlösung gleichzeitig dem Sonnenlichte ausgesetzt wurden, von denen eine von einem Strom reiner Kohlensäure, die andere von einem gleich schnellen Strom reinen Wasserstoffs durchflossen wurde. Nach einer Stunde hatte sich in beiden Fällen ein erheblicher Niederschlag gebildet, und zwar traten die ersten

---

[1] Arch. sciens. phys. nat. [4] 5, 401. 1898.

[2] Schon das Durchleiten von Luft, welcher der Sauerstoff nicht vollständig entzogen ist, genügt, um die Reduktion der Uranylsalzlösung im Sonnenlicht ausserordentlich zu verlangsamen, bezw. aufzuheben.

Digitized by Google

Spuren der Trübung in der von Wasserstoff durchspülten Flasche wenigstens ebenso schnell ein.[1] Um die Möglichkeit einer chemischen Einwirkung des Gasstromes sicher auszuschliessen, wurde in einem darauf folgenden Versuch mit reinem Stickstoff experimentiert. Derselbe war dargestellt, indem ein langsamer Luftstrom über glühendes Kupfer geleitet und dadurch vollständig von Sauerstoff befreit wurde. Das so erhaltene Gas wurde ferner durch Kalilauge von Kohlensäure und durch alkalische Pyrogallollösung von den letzten Spuren von Sauerstoff befreit, und hierauf wieder mit Wasser gewaschen. *Bei diesen entscheidenden Versuchen zeigte sich, dass die Trübung und Abscheidung von Uranouranihydroxyd beim Durchleiten von Stickstoff genau ebenso schnell eintrat, wie beim Durchleiten von Kohlensäure.* Zwischen den Fällungen konnte auch kein qualitativer Unterschied bemerkt werden.

In einer zweiten Mitteilung[2] glaubte Herr BACH weitere Beweise für die Reduktion der Kohlensäure ausserhalb der Pflanzen beizubringen, indem er eine von TRILLAT angegebene Methode zum Nachweis des Formaldehyds anzuwenden sucht. Er schreibt:[3]

»J'ai fait dissoudre 15 *cc* de diméthylaniline dans 300 *cc* d'eau acidulée par 15 *cc* d'acide sulfurique, et j'ai placé la dissolution dans trois flacons *a*, *b* et *c* exposés au soleil. Le flacon *a* est resté bouché; dans les deux autres, j'ai fait passer un courant d'acide carbonique après avoir enveloppé le flacon *c* de papier à filtrer gris. Au bout de deux heures, j'ai prélevé sur chaque flacon 30 *cc* de liquide. J'ai neutralisé par de la soude, chassé l'excès de diméthylaniline par une ébullition modérée, filtré, lavé et projeté du peroxyde de plomb sur les filtres humectés par de l'acide acétique. La solution *a* n'a pas donné de coloration bleue; la solution *b* a produit une coloration bleue intense due à l'oxydation du tétraméthyldiamidodiphénylméthane résultant de la combinaison de la diméthylaniline avec l'aldehyde formique; la solution *c* a aussi fourni une coloration bleue, mais beaucoup plus faible que la précédente.

---

[1] Ob Wasserstoff hierbei etwas reduzierend wirkt, ist nicht weiter untersucht worden.
[2] Compt. rend. 116. 1389. 1893.
[3] Compt. rend. 116. 1891. 1893.

Digitized by Google

Cette réaction est d'une extrême sensibilité. La radiation solaire très diffuse et même la radiation d'une flamme de gaz suffisent déjà pour provoquer le dédoublement de l'acide carbonique en présence de la diméthylaniline.»

Um mich von diesem Versuch zu überzeugen, habe ich wie Herr Bach gearbeitet, also mit 3 Flaschen, *a* (verschlossen und im Sonnenlicht), *b* (Kohlensäure im Sonnenlicht) und *c* (Kohlensäure im Dunkeln). Nach zweistündiger Belichtung gab Flasche *a* deutliche Blaufärbung; Flasche *b* zeigte keine Färbung, Flasche *c* deutliche Färbung. Bei diesen den Bach'schen ganz entgegengesetzten Resultaten ist noch zu bemerken, dass zufälligerweise der Inhalt der Flasche *b* nach der Neutralisation etwas länger gekocht wurde als die beiden übrigen, bei welchen die Erhitzung unmittelbar nach Verschwinden des Dimethylanilingeruches abgebrochen wurde. Zum Verständnis dieses Resultates schien es nötig, das angewandte Dimethylanilin selbst auf diese Reaktion zu prüfen: Die Schwefelsäurelösung wurde direkt mit Natron neutralisiert und im übrigen wie oben behandelt. Diese Lösung und ebenso eine andere mit Wasser gekochte Probe gaben sehr schwache Blaufärbung. Das bei diesen Versuchen nicht ganz frische Präparat wurde nun einer sorgfältigen Reinigung unterworfen, indem die umdestillierte Flüssigkeit ausgefroren wurde und nur die scharf abgesaugten Krystalle weiter verwendet wurden. Es zeigte sich dann, dass mit dem so gereinigten Präparat auch bei verschiedenen Versuchsbedingungen *in keinem Fall* eine Blaufärbung erhalten wurde.

Dagegen trat bei allen weniger reinen Fraktionen des Präparates — immer unabhängig von Belichtung und Behandlung mit Kohlensäure — bei geeigneter Dauer des Kochens und Waschens immer eine Blaufärbung auf, und zwar ganz auffallend stark beim Destillationsrückstand des Kahlbaum'schen Präparates.

Ich glaube hiermit gezeigt zu haben, dass Hr. Bach *für seine Hypothese absolut keine Stütze beigebracht hat, dass also bis jetzt kein Katalysator gefunden ist, welcher, ähnlich dem Chlorophyll in den Pflanzen die Reduktion der Kohlensäure bewirkt bezw. beschleunigt.*

2. Über die umgekehrte Reaktion, die Oxydation des Formaldehyds durch Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser,

Digitized by Google

hat M. DELÉPINE[1] Versuche angestellt. Derselbe macht folgende Angaben:

1. In neutraler Lösung ist der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur (im Abwesenheit eines Katalysators) ohne Einwirkung auf eine Formaldehydlösung. — 2. Eine 30 % Formollösung konnte 8 mal 8 Stunden auf 100° erhitzt werden, ohne dass eine Oxydation stattfand. — 3. Dagegen wird bei 200° der Sauerstoff der Luft total zur Oxydation des Formaldehyds verbraucht. — 4. Auch in alkalischer Lösung findet in der Kälte keine Oxydation statt. Nach Verlauf eines Monats war die mit dem Formaldehyd in Kontakt befindliche Menge Sauerstoff ganz unverändert geblieben. Dagegen hatte sich in dieser Zeit der Aldehyd in Formiat und Methylalkohol umgewandelt. — 5. Wurde in neutraler Lösung Platinschwamm als Katalysator angewendet, so gehen Formaldehyd und Sauerstoff total in Kohlensäure und Wasser über. Dabei hängt die Reaktionsgeschwindigkeit *nicht von der Belichtung ab*. Mit wenigen Gramm Platinschwamm sind im Mittel 40—50 Tage erforderlich zur totalen Umsetzung von 50—100 cc Sauerstoff in Kohlensäure. Es zeigt sich keine Spur von Ameisensäure.

Ich habe unter wechselnder Belichtung eine Reihe ähnlicher Versuche angestellt, wobei Sauerstoff die Formaldehydlösung durchströmte, und kann von den Resultaten Hrn. DELÉPINE's die unter 1 und 2 angegebenen bestätigen. Zum gleichen Ergebnis führten auch Versuche, bei welchen sich dauernd 1,5 Liter Luft in Glaskolben in Berührung mit verschieden konzentrierten Formollösungen befanden und während 40 Stunden dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt wurden. Was Punkt 5 betrifft, so sind die Angaben dieses Forschers so kurz, dass es schwer ist, sie zu prüfen; es müssen noch weitere Versuche entscheiden, unter welchen Umständen DELÉPINE's Ergebnisse zutreffen. Jedenfalls liegt hier ein ausserordentlich wichtiger Punkt vor.

Biologische Daten.

1. Festgestellt ist, dass die freie Kohlensäure nur unter der direkten Einwirkung von Lichtstrahlen assimiliert wird. Dass dies in der höheren lebenden Pflanze nur durch die chloro-

[1] Bull. Soc. chim. de Paris 17, 938 [1897].

Digitized by Google

phyllhaltigen Zellen geschieht, ist zwar nicht sichergestellt[1] aber jedenfalls sehr wahrscheinlich. Nicht entschieden ist, ob die Chlorophyllsubstanzen diese Funktion auch ausserhalb der lebenden Zelle ausüben können.[2]

2. Formaldehyd wirkt schon in recht geringer Menge als Gift; anderseits werden geringe Mengen Formaldehyd, wenn sie von gewissen Pflanzen ertragen werden, auch im Licht nicht verarbeitet.[3] Es kann also der Formaldehyd nur als ein schnell verschwindendes und demgemäss schnell sich bildendes Zwischenprodukt auftreten, das in jedem Augenblick nur in sehr geringer Konzentration vorhanden ist.

3. In gewissem Gegensatz hierzu steht das Resultat, zu welchem G. Polacci[4] nach seinen Versuchen gelangt ist, dass freies Formaldehyd in nachweisbaren Mengen in den Pflanzen vorhanden sei. Nach dem Referat über diese Untersuchung, welche mir im Original nicht zugänglich gewesen ist, hat der Verfasser Blätter, welche dem Sonnenlicht ausgesetzt gewesen waren, mit Wasser verrieben und extrahiert, worauf der Extrakt destilliert wurde. Im ersten Teile des Destillates wies Polacci Formaldehyd mit verschiedenen Reagentien nach; u. a. mit Codëin und Schwefelsäure (wobei geringe Mengen Formaldehyd Violettfärbung hervorrufen) und mit Anilin (weisse Trübung durch Methylenanilin).

Von diesen Reaktionen ist wohl diejenige mit Anilin als die sicherste anzusehen und im vorliegenden Falle, wo es sich um ein Destillat handelt, das alle mögliche Bestandteile und Zersetzungsprodukte enthalten kann, jedenfalls empfindlichen Farbreaktionen vorzuziehen.

Bei entsprechenden Versuchen, die ich mit Kartoffelblättern (in wenig Wasser verrieben) angestellt habe, konnte ich die Resultate Hrn. Polacci's insofern bestätigen, als im ersten Teil des Destillates mit einer gesättigten wässrigen Anilinlösung eine starke, im zweiten Teil eine schwache, im dritten Teil eine eben noch wahrnehmbare Trübung auftrat. Ausser-

[1] Eine photosyntetische Kohlenstoffassimilation ohne Chlorophyll hat Engelmann bei den Purpurbakterien festgestellt.

[2] Siehe R. O. Herzog's (Zeitschr. physiol. chem. 35, 459) Wiederholung der Versuche von Friedel (Compt. rend. 132, 1131) und Macchiati (Rev. gén. bot. 15, 20 [1903]. Auf die eingehende Kritik von Ch. Bernard (Beihefte z. Bot. Centralbl. 16, 36, 1904) sei besonders hingewiesen. Ein einziger Fall postmortaler CO_2-Assimilation ist von H. Molisch beobachtet worden (Bot. Zeitschr. 62, 1. 1904).

[3] Treboux, Flora 92, 93 [1903].

[4] Chem. Centralblatt 1899. I. 881. Bull. chim. Farm. 38. 601 [1899].

Digitized by Google

dem trat die Trübung im undestillierten Extrakt, allerdings schwach, auf, dagegen nicht mehr im Rückstand.

Was die Deutung dieses Ergebnisses betrifft, so liegt hier meiner Ansicht nach noch kein bindender Beweis für die Anwesenheit von Formol im Destillat vor, da die Trübung zu gering ist, um als Methylenanilin identifiziert werden zu können, und auch von anderen, in dieser Hinsicht unbekannten flüchtigen Bestandteilen hervorgerufen sein kann. Aber auch wenn man durch das Zusammenfallen der vielen von Herrn POLACCI angegebenen Reaktionen die Gegenwart von Formol im *Destillat* als wahrscheinlich ansieht, so ist doch keineswegs bewiesen, dass die entsprechende Menge Formol frei in der Pflanze vorhanden war. Wenn Formol in der Pflanze vorkommt, muss es, wie aus früheren[1] Versuchen und meinen eigenen hervorgeht, mit Eiweiss und anderen Aminokörpern der Pflanze zu Kondensationsprodukten zusammentreten, welche, soviel bis jetzt bekannt ist, von Wasser weitgehend zersetzt werden. Ich habe mich davon beim Methylenasparagin überzeugt; eine ausführlichere Bearbeitung der Frage nach der Dissoziation der Formaldehyd-Eiweissprodukte ist hier in Angriff genommen.

Es ist demnach wenigstens sehr möglich, dass der Formaldehyd bei obigem Versuch erst bei der Destillation aus solchen Kondensationsprodukten freigemacht worden ist.

Ob die ausserordentlich geringe Trübung, welche im Extrakt vor der Destillation wahrgenommen wurde, von einer Spur freien Formols in Gegenwart von Eiweisskörpern bedingt sein kann, muss erst durch weitere Versuche entschieden werden. Erwähnt seien noch entsprechende Versuche, welche mit trockenem Heu angestellt wurden, wo wohl niemand die Gegenwart von freiem Formol annehmen wird; auch in den Destillaten dieser Extrakte wurden schwache Trübungen durch Anilinlösung beobachtet.

Die bis jetzt sichergestellten chemischen und biologischen Daten führen also übereinstimmend zu dem gleichen Resultat bezüglich des Gleichgewichtes im System Formaldehyd, Sauerstoff, Kohlensäure, Wasser: Nur in sehr geringen Konzen-

[1] F. BLUM, Zeitschr. f. physiol. Chem. 22, 127 [1896]. H. SCHIFF, Ann. d. Chem. 310, 25 [1899].

Digitized by Google

trationen können Formaldehyd und Sauerstoff neben einander beständig sein. Es können demgemäss aus Kohlensäure und Wasser nur relativ sehr kleine Mengen freien Formaldehyds gebildet werden. Immerhin kann sich unter dem Einfluss der Lichtstrahlen das Gleichgewicht

$$\frac{[CO_2][H_2O]}{[HCHO][O_2]} = K.$$

zu Gunsten des Formaldehyds verschieben. (K = Konstante, [ ] = Konzentration.) Wird durch einen gewissen Betrag der strahlenden Energie der Wert K_1 auf den Wert K_2 gebracht, so beträgt die damit verbundene chemische Arbeit A:

$$A = A_1 - A_2 = RT \ln \frac{K_1}{K_2}.$$

Das zweite Problem liegt in der Aufklärung der Reaktionsgeschwindigkeiten. Hier ist zunächst zu prüfen, ob der *Katalysator Chlorophyll* (durch oder mit Spuren von Eisen und Mangan) unter Absorption von Lichtenergie seine chemische Energie erhöht, indem er seinen Dissoziationszustand, besonders seinen Sauerstoffdruck, ändert. Messungen an Oxydationsketten werden vielleicht hierüber Aufschluss geben können. Des weiteren haben wir aber hier mit Enzymen zu rechnen, welche vielfach die normalen chemische Gleichgewichte herstellen, mit Geschwindigkeiten, welche sich noch gänzlich unserer Voraussage entziehen.

Katalasen.

Unsere Kenntnis von den »Oxydasen» und »Reduktasen» des Pflanzenreiches ist — abgesehen von einigen interessanten Beobachtungen SCHÖNBEINS[1] — sehr jungen Datums. SCHÖNBEIN erkannte die Gegenwart katalytisch oxydierend wirkender Stoffe in den Pflanzenzellen an ihrer Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd und an den in Luft auftretenden Farbenveränderungen.

Die 1894 begonnenen Untersuchungen von BERTRAND[2] über die *Laccase*, über welche früher schon YOSHIDA[3] einen

[1] Siehe SCHAER, Z. f. Biol. 37, 320 [1899].
[2] Compt. rend. 118, 1215; 120, 266, 121, 166, 783; 122, 1132.
[3] Journ. Chem. Soc. 43, 472 [1883].

Digitized by Google

kurzen Bericht gemacht hatte, haben, besonders in Frankreich, zahlreiche Mitteilungen über neue oxydierende Enzyme veranlasst. Es kann wohl nicht bezweifelt werden, dass diese Enzyme bei den biologischen Synthesen eine ausserordentlich wichtige Rolle spielen. Ihre Fähigkeit, in bestimmten Grenzen auswählend ein kleines Reaktionsgebiet zu beherrschen, macht sie zu Reagenzien und Katalysatoren von sonst nicht bekannter Feinheit, und auch von ihnen gilt die Voraussage E. FISCHER's,[1] dass die synthetische Chemie in Zukunft sie in ausgedehntem Masse benützen wird. Eine kritische Übersicht über die oxydierenden und reduzierenden Enzyme des Pflanzenreiches zu geben, ist bis jetzt kaum möglich. Trotz zahlreicher interessanter Beobachtungen, unter welchen diejenigen von LOEW, BERTRAND, ASO[2] und von TRILLAT[3] besonders zu nennen sind, ist auf diesem Gebiet doch ausserordentlich wenig sichergestellt. Der Isolierung der Enzyme stellen sich dieselben Schwierigkeiten entgegen wie derjenigen der Eiweisskörper; so ist auch noch nicht entschieden, ob sie dieser Klasse zugehören oder nicht. SLOWTZOFF[4] hat in »Laccase», dargestellt aus Kartoffeln und Kohl, im Mittel 12,8 % Stickstoff und 0,53 % Schwefel gefunden, dagegen im geringen Aschengehalt kein Mangan und rechnet dieses Enzym zu den Albuminen. Nach BERTRAND[5] hingegen besteht die Laccase zum grössten Teil aus Kohlehydraten, ist stickstofffrei und liefert eine manganreiche Asche. O. LOEW[6] sieht seine (unlösliche) α-Katalase als einen Nucleoproteid-Komplex mit β-Katalase, seine β-Katalase selbst als eine Albumose an. Man hat sich bei der weiteren Forschung auf die fraktionierte Fällung der Lösungen durch Alkohol bezw. Salze angewiesen gesehen, welche indessen noch bei keinem pflanzlichen Enzym einwandfrei durchgeführt worden sein dürfte.

Was aber auf diesem Gebiet besonders vermisst wird, das ist die Kenntnis der wirklichen Aufgaben, welche diesen Enzymen im den verschiedenen Pflanzen zufällt, der *speziellen Reaktionen*, welche sie auszuführen berufen sind. An Stelle

---

[1] Synthesen in der Purin- und Zuckergruppe. Nobel-Vortrag 1902.
[2] Bull. Coll. Agric. Tokio V, 207. Diese Arbeit war mir leider im Original nicht zugänglich. Ref. Chem. Centralbl. 1902, II. 1418.
[3] Compt. rend. 138, 274. 1904.
[4] Zeitschr. f. physiol. Chem. 31, 227. 1900.
[5] Compt. rend.
[6] Reportes U. S. Dep. of Agric. Washington 1901.

Digitized by Google

einer Einteilung, welche sich hieraus natürlich darbieten würde, hat man der Klassifikation vielfach Farbreaktionen zu Grunde gelegt, welche in der lebenden Pflanze wenn überhaupt eine, so doch eine untergeordnete Rolle spielen. Es soll deshalb auf diese Klassifikation hier nicht eingegangen werden.

Sicher ist, dass unter den »Oxydasen» im weiteren Sinne die Katalasen eine besondere Klasse bilden. Diese Enzyme sind zuerst von OSCAR LOEW beschrieben worden, welcher erkannt hat, dass für sie die Fähigkeit charakteristisch ist, Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen. Die Katalasen sind gegenwärtig wohl die bestgekannten Oxydationsenzyme, sie sind ausserdem, wie ihr Entdecker gefunden hat, ausserordentlich weit verbreitet, und ich habe mich deshalb diesen zuerst zugewendet. O. LOEW hat die Aufgabe besprochen, welche möglicherweise den Katalasen in den Pflanzen zufällt. Er erinnert an die stark giftige Wirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf Bakterien und schreibt:

»Therefore, since the oxidation in the respiration process would take a detrimental turn if hydrogen peroxid accumulated as a by-product, the role of the catalase may possibly be explained. It would destroy every trace of this poisonous substance as quickly as it were formed and would thus afford an important protection. The oxygen set free by this destructive operation could at once be utilized again for the continuance of the respiration process.»

Ich kann mich dieser Auffassung, die gewiss den Vorzug grosser Einfachheit hat, nicht anschliessen, und zwar besonders weil für die Fähigkeit der Pflanzen, Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, keine Beweise geliefert sind; diese letztere Annahme stützt sich auf die nicht einwandfreie Hypothese, dass Wasserstoffsuperoxyd und andere Peroxyde notwendige Zwischenprodukte der Oxydation sind.

Die Überlegung, dass grössere Mengen von Oxydasen und Katalasen da zu suchen sind, wo besonders energische Oxydation stattfindet, hat zur Untersuchung des Saftes von Boletus scaber geführt.

Das Material dieses in Mittelschweden häufig vorkommenden Pilzes war im Herbst dieses Jahres ziemlich reichlich vorhanden und wurde in frischem Zustand folgendermassen verarbeitet:

Digitized by Google

In Portionen von ½ bis 2 Kilogramm wurde der Pilz an einem Reibeisen verrieben und in 1—2 Teilen Wasser sogleich gut ausgerührt. Die sich sofort violett färbende Masse wurde nun koliert, wobei ein ziemlich dickflüssiger Saft von neutraler Reaktion erhalten wurde.

Es kam mir zunächst darauf an, die Eigenschaften des unveränderten Saftes kennen zu lernen. Zu diesen Zweck wurden Versuche, angestellt über die Geschwindigkeit, mit welcher Wasserstoffsuperoxyd durch den verdünnten Boletussaft zersetzt wird.

Es wurde bei diesen Versuchen die Menge des zu einer gewissen Zeit noch vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds durch Titration mit 0,01 norm. Kaliumpermanganat gemessen. Diese Methode ist, wie schon BREDIG bei seinen Untersuchungen mit Wasserstoffsuperoxyd gefunden hat, der volumetrischen Bestimmung des entwickelten Sauerstoffs vorzuziehen. Es entsprechen sich dabei 2 Mol $KMnO_4$ und 5 Mol H_2O_2.

In den folgenden Tabellen ist neben der Zeit in Minuten die Anzahl verbrauchter Kubikcentimeter der 0,01 norm. Permanganatlösung angegeben. Die gefundenen Resultate sind, wo sich dies mit Sicherheit ausführen liess, der leichteren Übersicht halber graphisch interpoliert. Die erste Titration nach dem Zusatz des Saftes entspricht der Zeit 0. Die unter K angegebenen Werte sind Reaktionskonstante 1. Ordnung, nach der Formel $K = 0{,}4343\ k_1 = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ berechnet, und zwar mit dekadischen Logarithmen.

I.

In Rücksicht auf O. LOEW's unlösliche α-Katalase wurde zunächst untersucht, ob der frisch kolierte Saft durch Filtration durch Filtrierpapier in seiner Wirkung auf H_2O_2 erheblich geschwächt wird. Versuchstemperatur 15°.

a. Es wurden 20 cc des kolierten Saftes auf 200 cc verdünnt. Von dieser Lösung wurden 5 cc in 100 cc einer ungefähr $^1/_{20}$ norm. Wasserstoffsuperoxydlösung pipettiert.

b. Der gleiche Versuch wurde mit dem vorher durch Filtrierpapier filtrierten Saft angestellt.

c. Kontrollversuch ohne Saft.

Digitized by Google

a.			b.			c.	
Min.	cc.	K.	Min.	cc.	K.	Min.	cc.
0	7,5	—	0	7,5	—	0	7,5
3	4,7	0,0677	3	5,5	0,0449	7	7,5
5	3,4	0,0686	5	4,5	0,0445	12	7,5
7	2,6	0,0660	7	3,8	0,0422	30	7,4
12	1,4	—					

Vergleicht man die Versuche *a* und *b* mit *c*, so sieht man, dass eine erhebliche Schwächung des frischen Saftes durch Filtration *nicht* eintritt. Es wäre nach Loew hieraus zu schliessen, dass nur sehr wenig α-Katalase an der Reaktion des untersuchten Saftes beteiligt ist, bezw. nach Pozzi-Escot,[1] dass den bei der Filtration zurückbleibenden Teilen wenig Katalase anhaftet.

II.

Die nächsten Versuche galten der *Haltbarkeit* des mit wenig Chloroform' versetzten Saftes, und zwar ist die Versuchslösung

a etwa 1/2 Stunde nach Extraktion der Schwämme bereitet.
b nach etwa 6 Stunden.
c » » 26 »

a.			b.			c.		
Min.	cc.	K.	Min.	cc.	K.	Min.	cc.	K.
0	7,8	—	0	7,8	—	0	7,8	—
2	5,8	0,0644	2	6,0	0,0569	2	6,2	0,0498
4	4,2	0,0672	4	4,5	0,0597	4	4,6	0,0575
8	2,5	0,0618	8	2,7	0,0576	8	2,9	0,0537

Es zeigt sich also dass der in einer verschlossenen Flasche aufbewahrte Saft seine katalytische Wirksamkeit während eines Tages so gut wie unverändert beibehält. Die Haltbarkeit des Saftes hängt in hohem Grad von der Bereitung ab; besonders ist durch feine Verteilung zu bewirken, dass die Extraktion nicht zu lange Zeit in Anspruch nimmt, anderenfalls färbt sich der Saft braun und wird unwirksam. Auf die Einwirkung des Luftsauerstoffs und Wasserstoffsuperoxyds muss später zurückgekommen werden.

[1] Oxydases et reductases, Paris 1902, p. 99.

Digitized by Google

III.

Versuche zur Feststellung der Reaktionskinetik und der Konzentrationsfunktion haben folgende Ergebnisse geliefert: 1. Erreicht die Konzentration des katalysierenden Enzyms im Verhältnis zur Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds eine gewisse Grösse, so wird das Wasserstoffsuperoxyd genau nach der Reaktionsgleichung $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ zersetzt. Siehe Versuche *a*—*c*. Bei kleinerer Konzentration des katalysierenden Enzyms wird dieses Reaktionsgesetz scheinbar nicht mehr befolgt, sondern die Reaktionskoefficienten K nehmen mit der Zeit stark zu. Je verdünnter die Wasserstoffsuperoxydlösung ist, in desto verdünnterer Lösung der Katalase bewirkt diese noch die Gültigkeit der obigen Reaktionsgleichung.

Zu den folgenden Versuchen wurden 4 cc Saft mit destillierten Wasser auf 200 cc verdünnt. Von dieser Lösung wurden 3, 4 und 5 cc (Versuch *a*, *b* und *c*) in 100 cc einer ungefähr $^1/_{20}$ normalen Wasserstoffsuperoxydlösung pipettiert. Bezügl. der Tabellen siehe Seite. Versuchstemperatur 15°.

a.			*b.*			*c.*		
Min.	cc.	K.	Min.	cc.	K.	Min.	cc.	K.
0	8	—	0	8	—	0	8,2	—
6	6,9	0,0107	8	6,2	0,0138	2	7,5	0,0193
12	5,8	0,0116	10	5,6	0,0154	7	6,0	0,0193
19	5,0	0,0107	13	5,1	0,0150	16	4,0	0,0195
55	2,5	0,0100	19	4,2	0,0147	22	3,1	0,0190
		0,0107			0,0147			0,0193

2. Aus den vorstehenden Werten 0,0107, 0,0147 und 0,0193 ergibt sich, dass auch innerhalb der Grenzen für die Gültigkeit der Reaktionsgleichung 1. Ordnung der Reaktionskoefficient K schneller als die Konzentration der Katalase wächst. Es entspricht dieses Resultat dem von BREDIG und MÜLLER VON BERNECK an kolloidalen Platinflüssigkeiten gefundenen. Auf die Reproduzierbarkeit der obigen Werte wird gleich eingegangen werden.

Digitized by Google

IV.

Loew hat gefunden, dass die Wirkung seiner aus Tabak extrahierten Katalasen schon durch verdünnte schwache Säuren stark geschwächt wird. Es war dies bei meinen Versuchen in noch höherem Grade der Fall. Wurden nämlich 4 cc Saft statt mit destilliertem Wasser mit 0,002 norm. Essigsäure auf 200 cc verdünnt, und darauf, wie oben, 5 cc dieser Lösung in 100 cc $^1/_{20}$ norm. Wasserstoffsuperoxydlösung pipettiert, so ergab sich eine Konstante welche nur wenig grösser war als diejenige der reinen Superoxydlösung. Die katalysierende Wirkung des Boletussaftes wird demnach von verdünnten schwachen Säuren noch viel mehr geschwächt als diejenige des Tabaksaftes und der Hämaselösungen (Senter).

Es ist durch weitere Versuche festzustellen, ob die Verzögerung, welche durch Einleiten von Kohlensäure in den Boletussaft hervorgerufen wird, als reine Säurewirkung anzusehen ist.

Ebenfalls in qualitativer Übereinstimmung mit den mit Alkalien festgestellten Resultaten von Loew und Senter wurde gefunden, dass ein Zusatz von $Mg(OH)_2$ die Wirkung der Katalase fast augenblicklich vergrössert. Wird dem im Verhältnis 1 : 200 verdünnten Saft feuchtes $Mg(OH)_2$ zugesetzt und die Lösung 5 Minuten darauf weiter verdünnt, so ergibt sich mit $^1/_{20}$ n. H_2O_2 eine Reaktionskonstante $0{,}4343\ k_1 = 0{,}016$ gegen $0{,}4343\ k_1 = 0{,}007$ des ohne Mg(OH) angestellten Kontrollversuchs.

Nach 2 Tagen zeigte sich, dass die Haltbarkeit des mit $Mg(OH)_2$ versetzten, verdünnten Saftes noch etwas grösser ist, als diejenige der reinen Saftlösung.

Mit $Mg(OH)_2$	Ohne $Mg(OH)_2$
$0{,}4343\ k_1 = 0{,}0150$	$0{,}4343\ k_1 = 0{,}0050$

Schliesslich sei eine vorläufige Berechnung über den absoluten Wert der katalytischen Saftwirkung mitgeteilt.

Die Reproduzierbarkeit eines Saftes von der gleichen Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd ist auffallend. So wurde der Boletus an drei verschiedenen Tagen einer Woche gesammelt und jedesmal wenige Stunden darauf in der oben beschriebenen Weise extrahiert. Die drei verschiedenen Saftprä-

Digitized by Google

parate ergaben im Verhältnis 1:200 verdünnt mit $^1/_{20}$ n. H_2O_2 die folgenden Reaktionskonstanten bei 15°:

$$0{,}4343\ k_1 = \begin{matrix} 0{,}067 & \text{I.} \\ 0{,}072 & \text{II.} \\ 0{,}048 & \text{III.} \end{matrix}$$

Es wurden 10 cc des Saftes (I) mit überschüssigem Ammoniumsulfat behandelt, wonach angenommen werden kann, dass die Eiweisssubstanzen einschliesslich der Enzyme vollständig gefällt wurden. Die bei 100° getrocknete Fällung betrug 0,055 g, der Liter Saft enthielt somit 5,5 g trockene Eiweisssubstanzen.[1] Unter der sicher nicht zutreffenden Voraussetzung, dass diese ganze Menge aus aktiven Wasserstoffsuperoxydkatalysatoren (Katalasen) besteht,[2] berechnet sich der Maximalgehalt der Seite 14 untersuchten verdünnten Lösung zu $\frac{5{,}5}{1500} = 0{,}004$ g pro Liter. Zufolge der für die Lösung ermittelten Reaktionskonstanten $0{,}4343\ k_1 = 0{,}0107$ (15°), übt die angegebene Eiweiss-(Enzym)-Menge ungefähr die gleiche katalytische Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd aus, wie kolloidales Platin in der Verdünnung 0,006 g pro Liter. (BREDIG u. MÜLLER VON BERNECK l. c. p. 291.) Es entsprechen sich also in Bezug auf katalytische Wirksamkeit die Lösungen von

$$0{,}006\ \frac{\text{g}}{\text{Liter}}\ \text{kolloid. Platin.}$$

$$0{,}004\ \frac{\text{g}}{\text{Liter}}\ \text{katalys. Eiweiss.}$$

Letzere Zahl ist ein ausserordentlich hoch geschätzter Maximalwert. Sehr viel wahrscheinlicher ist eine etwa 100 mal kleinere Zahl, also 0,00004 g »Katalase» pro Liter. Was mit Sicherheit aus dieser Überschlagsrechnung hervorgeht, ist, *dass die katalytische Wirksamkeit der Katalase ausserordentlich viel grösser ist als diejenige des kolloidalen Platins.*[3]

---

[1] 10 cc des eingedunsteten Saftes lieferten 0,14 g bei 100° getrockneten Rückstandes und dieser 0,018 g Asche.

[2] Der verdünnte Saft färbte Guajaclösung stark blau. Über das Vorkommen und die Eigenschaften dieser »Laccase» im Saft soll später berichtet werden. Hervorzuheben ist, dass in der Asche des Saftrückstandes keine Spur Mangan nachgewiesen werden konnte.

[3] Rechnet man mit dem kleinsten Formelgewicht der beiden Katalysatoren und nimmt als Minimalwert für die Boletus-Katalase 1000 an, so ergeben sich als Konzentrationen gleicher Wirksamkeit:

$$0{,}00003\ \frac{\text{g Atome Pt}}{\text{Liter}}\ \text{und}\ 0{,}000004\ \frac{\text{g Mol. Katalase}}{\text{Liter.}}$$

Digitized by Google

In der Pflanzenzelle dürfte die Katalase mindestens in der fünffachen Menge vorhanden sein, wie in dem von mir extrahierten Saft. Eine Überschlagsrechnung zeigt dann, dass die katalytische Wirksamkeit der Katalasen in der Pflanzenzelle etwa gleich derjenigen von 3 %-igen. koll. Platin ist. Eine solche Lösung, welche Wasserstoffsuperoxyd augenblicklich zersetzen würde, ist nicht darstellbar.

Es scheint mir dieses Resultat nicht für die oben erwähnte Annahme von LOEW zu sprechen, dass die Katalasen das Gift Wasserstoffsuperoxyd zu entfernen berufen sind. Es ist kaum glaublich, dass der genannte Pilz eine zu diesem Zweck so auffallend grosse Menge katalysierenden Enzymes bildet.

Die Ergebnisse des letzten Teiles dieser Mitteilung lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Der Pressaft von Boletus scaber zersetzt Wasserstoffsuperoxyd mit grosser Heftigkeit. Da im Rückstand des Pressaftes keinerlei Spuren von Mangan nachgewiesen werden konnten, so ist diese Wirkung einem Enzym zuzuschreiben.

2. Die Wirkung dieses Enzyms ist während mehrerer Tage so gut wie konstant, wird schon durch sehr geringe Mengen schwacher Säuren aufgehoben und durch Basen in sehr geringer Konzentration befördert. Das Enzym schliesst sich damit der β-Katalase O. LOEW's und der Hämase SENTER's an; indessen ist der Säureeinfluss stärker als bei diesen.

3. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch das studierte Enzym, die »Boletus-Katalase», folgt innerhalb gewisser Grenzen streng der Gleichung für Reaktionen 1. Ordnung.

4. Nach einer Überschlagsrechnung ist die spezifische wasserstoffzersetzende Wirkung der Boletus-Katalase mit Sicherheit sehr viel grösser als diejenige des kolloidalen Platins. Der gefundene Zahlenwert ist indessen als ein vorläufiger zu betrachten, dessen nähere Entwicklung ich mir für weitere Versuche vorbehalte.

Tryckt den 15 oktober 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 1.

Zur Kenntnis der Assimilationsvorgänge. II.

Kondensationsprodukte des Formaldehyds.

Von HANS und ASTRID EULER.

Mitgeteilt am 12. Oktober 1904 durch O. PETTERSSON.

Ausgehend von der Hypothese von BAEYER,[1] wonach der Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt der Kohlensäure in den grünen Pflanzenteilen bildet, hat der eine von uns[2] die wichtigsten chemischen Daten zusammengestellt, die über Eintritt und Bedingungen der Reaktion



$$CO_2 + H_2O = HCHO + O_2$$

in den Pflanzen und ausserhalb derselben bekannt sind.

Bei der Nachprüfung der darin erwähnten Experimentaluntersuchungen hat sich gezeigt, dass alle bisherigen Behauptungen über den Eintritt der Reaktion ausserhalb der Pflanzen nicht beweisend und aller Wahrscheinlichkeit nach nicht zutreffend sind.[3] Es ist demnach die Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd ohne Mitwirkung des Chlorophylles und des lebenden Eiweisses noch nicht ausgeführt worden.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 3, 68. 1870.

[2] Sv. Vet. Akad. Arkiv f. Kemi etc. Bd 1, 1904, und Ber. chem. Ges. 37, 3411. 1904.

[3] In neuester Zeit hat H. MOLISCH (Bot. Zeitung 62, 1, 1904) an Lamium album einen bemerkenswerten Fall postmortaler Assimilation mittels der Methode der Leuchtbakterien beobachtet. Indessen darf bei diesem bis jetzt ganz vereinzelt dastehenden Versuch doch wohl noch die Möglichkeit erwogen werden, dass die Spur Sauerstoff, welche zu der überaus empfindlichen ENGELMANN'schen Reaktion notwendig ist, nicht durch die Assimilation sondern durch andere Vorgänge verursacht wurde.

Digitized by Google

Es ist ferner festgestellt, dass ohne Chlorophyll sowohl mit als ohne Mitwirkung von Sonnenlicht das System CO_2, H_2O, HCHO, O_2 sich (bei gewöhnlicher Temperatur) so gut wie vollständig in CO_2 und H_2O umwandelt.[1]

Wenn also die gesammte Assimilation durch Vermittlung des Formaldehyds geschieht, so ist dies nur dadurch möglich, dass der in geringer Menge entstehende Aldehyd sofort wieder verbraucht wird, worauf das Gleichgewicht von neuem hergestellt wird.

Die Kenntnis der Kondensationsprodukte, welche in der Pflanze aus dem Formaldehyd entstehen können, ist deshalb für das Verständnis des Assimilationsprocesses von besonderer Wichtigkeit.

Die in Betracht kommenden Kondensationsprodukte sind in erster Linie diejenigen mit Eiweissstoffen bezw. den einfachen Aminoverbindungen.

Formaldehyd und Eiweisskörper.

F. Blum[2] hat zuerst darauf hingewiesen, dass zwischen Formol und Eiweiss eine chemische Reaktion eintritt, welche sich dadurch zu erkennen gibt, dass die sonst beim Erhitzen der Eiweisslösung eintretende Koagulation verhindert wird. Nach Blum genügt ein Zusatz von wenigen Tropfen Formol zu dem von Globulinen befreiten Hühnereiweiss zur völligen Verhinderung der Koagulation. Nach unseren eigenen Versuchen mit Hühnereiweiss tritt eine geringe Fällung in der Hitze eben noch ein, wenn das Molekularverhältnis Formol-Eiweiss 1:1,5 beträgt. Wenn das gleiche Verhältnis nur 1:0,5 ist, koaguliert das Eiweiss nicht mehr. Hierbei wird das Molekulargewicht des Eiweisses zu 6500 angenommen.[3] *Es ist demnach wahrscheinlich, dass eine chemische Verbindung zwischen einem Molekül Eiweiss und einem Molekül Formaldehyd besteht.*

---

[1] M. Delépine, Bull. Soc. chim. de Paris 17, 938.

[2] Zeitschr. physiol. Chem. 22, 127. 1896. Siehe auch die Mitteilung von Trillat in Compt. rend. 114, 1278, welcher zuerst die Einwirkung von Formaldehyd auf Eiweiss erwähnt, und die eingehende Studie von Elsner (Überführung von Gelatine in unlösl. Modifikat., Inaug. Dissertation, Erlangen 1895). Nach Elsner, dem sich auch Classen (Therap. Monatshefte Juni 1896) anschloss, ist die Wirkung des Formaldehyds eine physikalische.

[3] Vergl. W. Vaubel Journal pr. Chem. 60, 55. 1899.

Digitized by Google

A. BENEDICENTI[1] hat Versuche in der Weise angestellt, dass Eiweiss sich längere Zeit in Formaldehydlösung befand, dessen Gehalt an nicht gebundenem Aldehyd mittels Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge titrimetrisch bestimmt wurde.[2] Berechnet man seine an frischem Hühnereiweiss und an Eieralbumin-MERK erhaltenen Resultaten, so würden etwa 4 Moleküle Formaldehyd auf 1 Molekül Eiweiss kommen. Dass sich aus einer Lösung, welche Formaldehyd im Überschuss enthält, ein solches Tetra- und Polymethylen-Eiweiss bildet, erscheint wohl möglich, wenn man die am Asparagin erhaltenen Resultate berücksichtigt.

Noch viel mehr Methylengruppen enthalten nach L. SCHWARZ[3] die Produkte, welche man mit Alkohol-Äther aus Lösungen von Serumalbumin in Formol ausfällen kann. Es kommen nämlich nach SCHWARZ' Analysen auf 100 *N* nach 2-monatlicher Einwirkung des Formaldehyds auf Serumalbumin 43 Methylengruppen, also auf 1 Molekül Serumalbumin etwa 24 Methylengruppen.

Bereits BLUM hat gefunden, dass die Formaldehyd-Eiweissverbindungen alle Eiweissreaktionen, insbesondere die Biuretreaktion, unverändert zeigt; dabei sind jedoch nach L. SCHWARZ die Furfurolreaktionen ausgenommen. Näheres ist über diese Derivate noch nicht bekannt.[4]

Die nächstliegende Annahme ist, dass bei der Ausfällung der Albumine analoge Reaktionen auftreten, wie bei derFällung einfacherer Aminoverbindungen, besonders Aminen und Aminosäuren. Da bei den letzteren die Vorgänge erheblich leichter klargestellt werden können, so mag hier eine Übersicht über die früheren und unsere eigenen Resultate folgen.

Formaldehyd und Amine.

Aus Formaldehyd und *Methyl- bezw. Äthylamin* werden keine krystallisierenden Körper oder Fällungen, sondern

[1] Arch. f. Physiol. 1897, 219.

[2] In analoger Weise hat BENEDICENTI Versuche mit Blutserum, Casein, Gelatin und Fibrin angestellt. Hier sind auch die Versuche von LEPIERRE (Bull. Soc. chim. 21, 799, 1899) zu erwähnen.

[3] Zeitschr. physiol. Chem. 31, 472. 1900.

[4] Andere Aldehyde verhalten sich gegen Eiweiss verschieden. So hat SCHWARZ (l. c.) gefunden, dass sich Acet- und Propionaldehyd gegen Serumalbumin wie Formaldehyd verhalten. Durch Oenantaldehyd wird die Fällung unvollständig und durch Isobutyl- und Isovaleraldehyd gar nicht verhindert. Bei Gegenwart von Salzen koagulieren jedoch die Acet- und Propionverbindungen.

Digitized by Google

Flüssigkeiten erhalten, welchen L. HENRY[1] einen definierten Dampfdruck und die Zusammensetzung $CH_2 = NCH_3$ zuschreibt. Nach Molekulargewichtsbestimmungen von A. BROCHET und R. CAMBIER[2] sowie von P. DUDEN und M. SCHARF[3] soll diesen Verbindungen die dreifache Molekulargrösse zukommen. Diese sollen nicht mit den von TRILLAT[4] gefundenen identisch sein.

Von Anilin kondensiert sich 1 Molekül mit 1 Molekül Formaldehyd zur Verbindung[5] $C_6H_5N = CH_2$. Es scheinen sich diese Substanzen in keinen anderen Verhältnissen zu verbinden, auch wenn von sehr verschiedenen relativen Konzentrationen ausgegangen wird.

Da bisher keine Verbindungen zwischen einfachen Aminosäuren und Formaldehyd definiert und beschrieben sind, so haben wir eine solche aus p-Aminobenzoesäure und Formaldehyd dargestellt.

Eine Lösung von p-Aminobenzoesäure wurde mit einer 40 %-igen Lösung von Formaldehyd vermischt und geschüttelt. Nach einiger Zeit schieden sich weisse Flocken aus, welche mit Wasser gewaschen, scharf abgepresst und im Exsikkator getrocknet wurden. Die Substanz zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 207°. Sie ist unlöslich auch in kochendem Wasser, löslich in kalten Alkalien und Säuren. Der im Exsikkator getrockneten Substanz kommt die Zusammensetzung $C_6H_4NCH_2CO_2H, H_2O$ zu. Sie verliert bei Erhitzen auf 85° $^1/_2$ Mol. Wasser. Ber. 6,04 % H_2O, Gef. 6,15 % H_2O (Gewichtsverlust).

Analyse der bei 85° getrockneten Substanz.

0,1615 g Subst. gaben 0,3562 g CO_2 und 0,0793 g H_2O
0,2100 g » » 14,84 cc N_2 von 17° und 757 mm.

	Ber. für $C_6H_5NCH_2CO_2H, ^1/_2 H_2O$	Gef.
C	60,76	60,15
H	5,06	5,46
N	8,88	8,25

[1] Bull. Acad. Roy. de Belg. (3) 8, 200. Siehe hierzu BRÜHL, Zeitschr. phys. Chem. 22, 381. 1897.
[2] Compt. rend. 120, 449. 1895.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. 28, 936. 1895.
[4] Bull. Soc. chim. (3) 9. 502.
[5] TOLLENS, Ber. 17, 657.

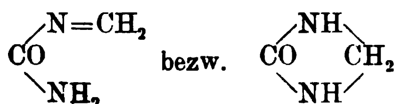
Digitized by Google

Die Titration der Substanz ergab folgendes Resultat: 0,4177 g Subst. wurden durch 2,39 cc 1 norm. Natronlauge neutralisiert. Hieraus ergibt sich das Molekulargewicht der einbasischen Säure zu 174, während die Formel $C_6H_5N = CH_2CO_2H, H_2O$ dem Wert 167 entspricht.

Auch hier tritt also das einfache Molekularverhältnis 1:1 zwischen Aminosäure und Formaldehyd auf.

Ferner existiert eine grosse Reihe von Kondensationsprodukten mit Amiden, welche verschiedenen Typen angehören.

Mit Harnstoff ist die einfache Verbindung



von Hölzer[1] und Lüdy[2] dargestellt worden.

Ob eine Verbindung zwischen 2 Mol. Harnstoff und 3 Mol. Formaldehyd[3] existiert, mag dahingestellt bleiben.

Unter den Amiden ist besonders das Asparagin physiologisch interessant; Kondensationsprodukte mit Formaldehyd sind auch von H. Schiff[4] eingehend studiert worden.

Auch wir haben uns mit diesen Produkten beschäftigt, sind aber zu etwas anderen Resultaten gelangt, und teilen diese zunächst mit.

Geht man von 40 %-igen Formollösungen aus und sättigt diese mit Asparagin, so scheidet sich nach einiger Zeit aus der filtrierten Lösung ein gelatinierter Kieselsäure nicht unähnlicher Niederschlag aus, so dass die ganze Masse erstarrt. Dieser Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen, auf Ton zerrieben und über Schwefelsäure getrocknet. Die Substanz zersetzt sich unter starkem Aufschäumen bei 203°. Wird das Produkt bei 85° getrocknet, so nimmt es eine gelbbraune Farbe an und behält konstantes Gewicht, wenn die Zusammensetzung der Formel $C_7H_{10}N_2O_4$ entspricht.

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 18, 3302. Ann.

[2] Wien. Akad. Ber. 118, II b 191, 1889. Siehe auch Thoms, Ber. d. pharm. Ges. 7, 166, Schiff, Ann. d. Chem. 151, 186.

[3] Ber. d. d. chem. Ges. 29, 2438. 1896.

[4] Ann. d. Chem. 310, 25. 1899.

Digitized by Google

Analyse der bei 85° getrockneten Substanz:

0,4525 g Substanz gaben 0,7408 g CO_2 und 0,2206 g H_2O

Ber. für $C_7H_{10}N_2O_4$		Gef.
C	45,11	44,75
H	5,42	5,42

Die im Exsikkator getrocknete Substanz enthält 1/2 Mol. Wasser mehr.

Analysen:

1) 0,1370 g Subst. gaben 0,2160 g CO_2 und 0,0830 g H_2O,
2) 0,1910 g » » 22,82 cc N_2 von 757 mm und 17°,
3) 0,1104 g » verloren bei 85° 0,0096 g H_2O.

Ber. für $C_{14}H_{22}N_4O_9$		Gef. I	Gef. II	Gef. III
C	43,03	43,00	—	—
H	5,69	6,73	—	—
N	14,39	—	14,01	—
H_2O	9,23	—	—	8,70

Der unter I angeführte hohe Wasserstoffgehalt ist offenbar auf einen Analysenfehler zurückzuführen und wird durch die vorige Analyse korrigiert. Ein Vergleich sämtlicher Analysenresultate gibt eindeutig das Atomverhältnis zwischen C, H und N an. Das vorliegende Kondensationsprodukt ist somit durch die Einwirkung von 3 Molekülen Formaldehyd auf 1 Molekül Asparagin entstanden und ist also ein *Trimethylenasparagin.*

Titration mit Methylorange und Lackmus: 0,7193 g des bei 85° getrockneten Produkten verbrauchten 2,52 cc 1 norm. Natronlange. Es wird also 1 g Mol. Base zur Neutralisation von 285 g der Verbindung verbraucht. Diese Zahl liegt sehr nahe dem Wert 279, welche dem 1 1/2-fachen Wert der einfachsten möglichen Molekularformol gleich ist. Da ferner dieses Produkt aus dem exsikkatorgetrockneten Niederschlag durch Verlust von 1/2 Mol. Wasser aus derselben kleinstmöglichen Formel entstanden ist, so scheint hervorzugehen, dass die wirkliche Molekulargrösse der exsikkatortrockenen Substanz wenigstens 6 mal grösser ist, als der Mindestformel entspricht.

Digitized by Google

Unter anderen Konzentrationsbedingungen, nämlich aus 10 Teilen Asparagin auf 40 Teilen 25—30 %-ige Formaldehydlösung hat SCHIFF[1] ein Dimethylenasparagin erhalten, das schon durch Waschen mit Wasser ebenfalls an der Luft rascher, über Schwefelsäure langsam Formaldehyd abgibt. Sein Dimethylenasparagin hat SCHIFF daher nicht in freiem Zustand sondern nur in Form seines beständigen Kupfersalzes analysieren können. Immerhin scheint die Möglichkeit vorzuliegen, dass Herrn SCHIFFS ursprüngliche Verbindung durch die Auflösung in Kalilauge zur Herstellung des Kupfersalzes zersetzt worden ist. Sie kann also sehr wohl Trimethylenasparagin und also mit unserer oben beschriebenen Verbindung identisch gewesen sein.

Ausserdem hat SCHIFF ein Monomethylenasparagin der Zusammensetzung $C_5H_7N_2O_3$ in der Weise erhalten, dass er Asparagin bei 70° in 4 Teilen Wasser löste und die auf 40°—45° abgekühlte übersättigt gebliebene Lösung mit der äquimolekularen Menge von 40 % Formaldehyd versetzte. So erhielt er eine Lösung, welche erst nach einigen Tagen farblose Schuppen von Monomethylenasparagin über Schwefelsäure absetzte.

Wir haben diese Synthese genau wiederholt und ebenfalls ein Monomethylenasparagin erhalten. Die sich ausscheidenden Krystalle sind schon nach dem Trocknen im Exsikkator wasserfrei, gemäss der Formel $C_5H_8N_2O_3$ und erleiden demnach keinen Gewichtsverlust bei 100°.

Analyse der bei 100° getrockneten, nicht umkrystallisierten, nur gewaschenen Substanz:

1) 0,2444 g Substanz gaben 40,4 cc N_2 von 16,5° und 758 mm Hg,
2) 0,2353 g » » 0,3580 g CO_2 und 0,1306 g H_2O.

Für $C_5H_8N_2O_3$	Ber.	Gef. I.	Gef. II.
C	41,62	—	41,50
H	5,61	—	6,17
N	19,48	19,44	—

Beim Umkrystallisieren aus reinem Wasser behält diese Substanz, wie aus SCHIFF's Analysen hervorgeht, ihre Zusammensetzung unverändert bei.

[1] Ann. d. Chem. 310, 27. 1900.

Digitized by Google

Für die Beantwortung der Frage, welche biologische Rolle dem Methylenasparagin und den übrigen Methylenaminen zukommt, ist die Stabilität dieser Verbindungen entscheidend.

Um Anhaltpunkte über das Gleichgewicht in wässrigen Lösungen von Formaldehyd und verschiedenen Aminokörpern zu gewinnen, wurden Gefrierpunktsbestimmungen an gemischten Lösungen dieser Stoffe angestellt. Dieselben wurden in folgenden Weise angeführt: Je 15 cc der Formaldehydlösungen und der Lösungen des Aminokörpers wurden im BECKMANN'schen Apparat gemischt, worauf die Gefrierpunktserniedrigung Δ der Mischung bestimmt wurde. In zwei Parallelversuchen wurden je 15 cc der Formaldehyd- bezw. der Aminlösungen mit 15 cc Wasser vermischt, und es wurden die Gefrierpunktserniedrigungen in diesen Verdünnungen gemessen.[1] Erfolgt keine chemische Reaktion zwischen Formaldehyd und Aminokörper, so ist (unter Voraussetzung, dass das DALTON'sche Gesetz in Lösung gilt) die Summe der beiden letztgenannten Erniedrigungen gleich der Gefrierpunktserniedrigung der Mischung. Von unseren Versuchen teilen wir im folgenden nur die mit den konzentriertesten Lösungen angestellten mit.

		Δ
Glykokoll:	0,56 norm. Formaldehyd	1,15°
	0,25 » Glykokoll	0,465°
	Summa	1,515°
	0,56 n. Formald. + 0,25 n. Glykokoll . . .	1,53°
Harnstoff:	0,56 norm. Formaldehyd	1,05°
	0,25 » Harnstoff	0,475°
	Summa	1,525°
	0,56 n. Formald. + 0,25 n. Harnstoff . . .	1,550°
Asparagin:	0,56 norm. Formaldehyd	1,05°
	0,10 » Asparagin	0,19°
	Summa	1,24°
	0,56 n. Formald. + 0,10 n. Asparagin . . .	1,24°

[1] Dadurch werden Fehler in der absoluten Konzentrationsbestimmung eliminiert.

Digitized by Google

Aus den obigen Resultaten ist ersichtlich, *dass in den untersuchten Verdünnungen* (0,5—0,1 norm.) *sich keine Kondensationsprodukte zwischen Formaldehyd und den angeführten Aminoverbindungen bilden.* Die entsprechenden Methylenverbindungen zerfallen also auch bei diesen Verdünnungen wieder in ihre Komponenten. Analoge Resultate wurden mit Alanin und Tyrosin erhalten. *Das bei der CO_2-Assimilation der grünen Pflanzen eventuell primär gebildete Formaldehyd wird also durch Aminoverbindungen der untersuchten Art in den Pflanzen nicht gebunden.* Da andererseits freies Formaldehyd in den Planzen höchstens in Spuren vorkommt, so ist — *sofern Formaldehyd überhaupt das primäre Zwischenprodukt der Assimilation bildet* — anzunehmen, dass es sofort von den *Proteinsubstanzen* der Pflanze gebunden wird. Ob die Formaldehyd-Eiweisskomplexe als Methylenverbindungen mit der Gruppe



$$R . N = CH_2$$

aufzufassen sind, muss erst durch weitere Versuche entschieden werden.

Stockholms Högskola.

Tryckt den 11 november 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Zur Kenntnis der Katalasen.

Von

HANS EULER.

Mitgeteilt am 9. November 1904 durch S. ARRHENIUS.

Unter den *oxydierenden Enzymen* des Tier- und Pflanzenreiches weisen sowohl diejenigen, welche direkt alkoholische Guajaklösung bläuen (Oxygenasen[1]), als auch diejenigen, welche dies nur in Gegenwart von H_2O_2 tun (Peroxydasen), hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihrer Wirkungsweise je nach ihrer Herkunft bedeutende Verschiedenheiten auf.

Der Schluss, dass es unter den oxydierenden Enzymen eine entsprechend grosse Anzahl verschiedener Individuen gibt, ist wohl der nächstliegende, obwohl nicht ausgeschlossen ist, dass bei diesen überhaupt nicht oder nur mangelhaft isolierten Enzymen die übrigen Komponenten ihrer Lösungen vielfach ihre ungleichen Wirkungen verursachen.

Die Frage, ob die *wasserstoffsuperoxydzersetzenden* Enzyme, die »Katalasen», verschiedener Herkunft identisch sind, ist für die Beurteilung der Funktion dieser weit verbreiteten Enzyme von Bedeutung.

Die folgende Mitteilung soll zur Beantwortung dieser Frage beitragen.

Dass Blutfibrin kräftig zersetzend auf H_2O_2 wirkt, ist seit THÉNARD bekannt, und später fand SCHÖNBEIN, dass auch defibriniertes Blut die gleiche Eigenschaft besitzt. BERGEN-

[1] Nach der Nomenklatur von BACH und CHODAT, Biochem. Centralbl. I . 11 12 1903.

Digitized by Google

GRÜN[1] stellte fest, dass das Blut verschiedener Tiere in dieser Hinsicht ungleichen Wirkungsgrad besitzt. SCHÖNBEINS Auffassung, dass die Fähigkeit, H_2O_2 zu zersetzen, *allen* Enzymen neben ihren spezifischen Wirkungen eigen sei, wurde durch Versuche von J. JAKOBSON[2] erschüttert, welcher fand, dass auf dreierlei Weise die H_2O_2-spaltende Kraft verschiedener Enzyme zerstört werden kann, ohne dass zugleich die spezifische Wirkung geschädigt wird, nämlich durch Erhitzen der gelösten u. trockenen Enzyme auf bestimmte Temperaturen, durch Erschöpfung ihrer H_2O_2-spaltenden Kraft und durch Aussalzen mit Na_2SO_4.

O. LOEW[3] hat — zunächst auf Grund eigener Versuche mit Auszügen aus Tabaksblättern — 1901 den für das weitere Studium der Enzymwirkungen wichtigen Schluss gezogen, dass die Fähigkeit pflanzlicher und tierischer Extrakte, H_2O_2 zu zersetzen, auf der Anwesenheit eines besonderen Enzyms — der Katalase — beruht. Die Fähigkeit H_2O_2 zu zersetzen ist von O. LOEW selbst u. a.[4] in einer grossen Zahl pflanzlicher Organe nachgewiesen worden. Extrakte tierischer Organe haben JAKOBSON (l. c.) SENTER,[5] KASTLE und LOEVENHART,[6] KOBERT,[7] LIEBERMANN[8] u. a. untersucht. Von allen diesen Forschern ist nach LOEW die Katalase als selbständiges Enzym acceptiert worden. Nur E. BUCHNER hält es für »vorläufig noch fraglich, ob man zu dieser Auffassung genötigt ist». »Die Spaltung von Hydroperoxyd ist ferner, chemisch betrachtet, ein so einfacher Vorgang im Verhältnis zu den übrigen Enzymwirkungen, dass wir uns denselben kaum als Hauptfunktion eines besonderen Enzymes denken können.»

---

[1] Inaug. Diss.: Über die Wechselwirkung zwischen H_2O_2 und verschiedenen Protoplasmaformen. Dorpat 1888.
Über die katalytische Wirkung des Blutes vergl. ferner: SCHMIDT, Pflügers Archiv, 6, 413, 1872. GOLDSTEIN, VIRCHOW's Ann. 183, 26 RAUDNITZ, Zeitschr. f. Biologie 42, 92. W. SPITZER, Pflügers Archiv 67, 615, (1897). COTTON, Bull. Soc. Chim. 25, 255, (1901) und VILLE u. MOITESSIER (Bull. Soc. Chim. 27, 1003, (1902).

[2] Zeitschr. physiol. Chem. 16, 340, 1891.

[3] Catalase, Rep. U. S. Department of Agriculture, Washington 1901.

[4] BACH u. CHODAT, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1756 (1903). LIEBERMANN, Pflügers Archiv 104, 176, 1904. ISSAJEW, Zeitschr. physiol. Chem. 42, 102, (1904).

[5] Zeitschr. physikal. Chem. 44, 257 (1903).

[6] Amer. Chem. Journal. 29, 563 (1903).

[7] Pflügers Archiv, 99, 116 (1903).

[8] Pflügers Archiv 104, 203 (1904).

Digitized by Google

Die wirksamsten Extrakte werden meiner Erfahrung nach aus der Niere von Kälbern gewonnen; fast ebenso wirksam sind die von KASTLE und LOEVENHART untersuchten Leberextrakte. Im allgemeinen kann gesagt werden, dass die aus tierischen Säften und Geweben gewonnenen »Katalaselösungen» erheblich wirksamer sind, als diejenigen aus Pflanzen, von welchen die Pilze die besten Katalaseauszüge liefern. Zum Vergleich von Katalasen verschiedenen Ursprungs konnten zum Teil die Angaben der oben erwähnten Autoren benutzt werden. Ich habe das vorhandene Versuchsmaterial ergänzt durch Untersuchung der Extrakte einiger Samen: Solanum, Cucurbita melanosperma und Papaver somniferum. Diese Extrakte waren nicht frei von Oxydasen und anderen Enzymen. Dagegen wurde versucht, aus Blut und aus frischem Schweinefett reine Katalaselösungen darzustellen und hieraus die reinen Blut- und Fettkatalasen zu gewinnen. Ob nun die Reindarstellung schon wirklich gelungen ist, lässt sich bei den bekannten ausserordentlichen Schwierigkeiten, die bei diesen Arbeiten auftreten, noch nicht behaupten. Indessen lassen sich jetzt schon gewisse Schlüsse mit Sicherheit aus meinen Resultaten ziehen, und ich teile deshalb dieselben als vorläufige mit.

1. Die Darstellung der Blutkatalase geschah im wesentlichen nach demselben Verfahren, welches G. SENTER angewendet hatte. Defibriniertes Blut wurde, etwa mit dem zehnfachen Volumen kohlensauren Wassers gemischt, 10 Stunden stehen gelassen und die Flüssigkeit von den festen Bestandteilen abfiltriert. Von diesem Filtrat wurden 2 Volumen mit 3 Volumen 95 % Alkohol gemischt, und die Lösung vom Niederschlag befreit.

Der Niederslag wird hierauf wieder mit Wasser digeriert, und hierauf teils mit der 3-fachen Menge Alkohol direkt gefällt, teils (wenn es auf die Isolierung des Enzymes ankam) zuerst filtriert und dann gefällt. Der hellbraune Niederschlag wird nun vollständig im Exsikkator getrocknet, hierauf zerrieben und mit Wasser extrahiert. Die jetzt filtrierte klare und fast farblose Flüssigkeit, welche heftig auf H_2O_2 einwirkt, wurde teils verdünnt und zu den folgenden Versuchen verwendet, teils durch Destillation unter vermindertem Druck eingeengt und wieder mit Alkohol gefällt und zwar mit 2 und 3 Volumen 95 % Alkohol, teils wurde die Lösung direkt

Digitized by Google

eingedampft und der Rückstand bei 100° getrocknet. Auch wurden Versuche angestellt, die Katalaselösungen durch Ausfrieren zu konzentrieren.

Dass die Geschwindigkeit, mit welcher H_2O_2 in geringen Konzentrationen durch Blutkatalase zersetzt wird, sich durch eine Reaktionskonstante 1. Ordnung ausdrücken lässt, hat bereits SENTER festgestellt. Diese mit dekadischen Logarithmen ausgerechneten Konstanten seien im folgenden mit 0,4343 k_1 bezeichnet. Bei allen Versuchen war die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds in der Mischung etwa 1/300 normal. Mit »Inkubationszeit» ist diejenige Zeit bezeichnet, während welcher die Säure bezw. Base in Berührung mit der Katalase war, bevor Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt wurde. Die Versuche, welche über den Einfluss der Säuren und Basen angestellt wurden, bestätigen im wesentlichen die Resultate von G. SENTER. Dieselben seien deshalb nur im Auszug mitgeteilt. Die Versuche sind bei 0° ausgeführt.

1/10000 n HCl	1/10000 n HCl	1/10000 n HCl
Inkubationszeit: 10 Min.	Inkubationszeit: 50 Min.	Inkubationszeit: 100 Min.
$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0010$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0010$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0009$

1/20000 n HCl	Ohne Zusatz;
Inkubationszeit: 20 Min.	
$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}009$	$0{\cdot}4363\ k_1 = 0{\cdot}020$

1/10000 n $BA(OH)_2$	Ohne Zuzatz:
Inkubationszeit: 30 Min.	
$0{\cdot}4243\ k_1 = 0{\cdot}017$	$0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}019$

Auf das Gleichgewicht zwischen Säuren, Basen und Enzym soll an anderer Stelle näher eingegangen werden.

Die hier angegebenen Werte sind hauptsächlich zum Vergleich mit den entsprechenden an Fettkatalase ermittelt worden.

Von den verschiedenen untersuchten Fettarten wurde zur Reindarstellung der Fettkatalase Schweinefett gewählt, das stets frisch in grossen Mengen zugänglich war. Das Alter des Fettes, d. h. die Zeit zwischen dem Schlachten des Tieres und der Verarbeitung des Fettes, ist nämlich von grossem Einfluss auf die Menge aktiver Katalase, welche extrahiert werden kann. Etwa 1—2 Tage alte Fette liefern noch sehr wirksame Enzymlösungen, später nimmt die Wirksamkeit rasch sehr erheblich ab.

Digitized by Google

Geschabtes Schweinefett wurde mit dem gleichen Gewicht Wasser und dem vierfachen Gewicht Seesand in kleineren Portionen in einer Reibschaale verrieben. Dann wurde das Gemisch drei Stunden bei 30° sich selbst überlassen. Das Gemisch kühlte sich während weiterer 5 Stunden auf Zimmertemperatur (15°) ab, worauf der Extrakt abgegossen (nicht gepresst) wurde. Das Filtrat wurde nun auf 0° abgekühlt und wieder filtriert. Nun wurde der Extrakt mit 3, 4 und 5 Volumen Alkohol und 1 Volumen Äther versetzt. Der Niederschlag wurde nach $^1/_2$—1 Stunde von der Flüssigkeit getrennt, abgepresst und sofort mit Wasser digeriert, wodurch der grösste Teil wieder in Lösung ging. Es wurde wieder mit Alkohol gefällt, und der nun erzeugte Niederschlag getrocknet. Der hieraus mit Wasser erhaltene Extrakt wurde untersucht. Die bei zwei Versuchsserien zum Zweck der Analyse erzeugte dritte Fällung war so gering, dass sie nur zu qualitativen Eiweissproben hinreichte. Dieselben stimmten indessen vollständig mit den an der zweiten Fällung erhaltenen Resultaten überein.

In dem so erhaltenen Fettkatalasepräparat und an dem oben besprochenen Blutkatalasepräparat (letzte Ausfällung) wurden folgende Reaktionen angestellt, welche zu denselben Resultaten führten:

Biuretreaktion: Schwache Violettfärbung;
Xanthoproteïnreaktion: Deutlich;
Millon'sche Reaktion: Zweifelhaft;
Schwefelbleireaktion: Deutlich;
Molisch' Reaktion: Schwach.

In der Enzymlösung konnte durch Salpetersäure, Ferrocyanwasserstoffsäure, Phosphorwolframsäure und Phosphormolybdänsäure Fällung hervorgerufen werden. Auch in einer sehr verdünnten Enzymlösung kann durch Sättigen mit Ammonsulfat und Ansäuern mit Schwefelsäure Fällung erzeugt werden.

Die Enzympräparate erwiesen sich als phosphorfrei.

An der zweiten Fällung der »Fettkatalase« wurde eine quantitative Schwefelbestimmung ausgeführt. Es ergab sich: S: 1·2 %.

Die mit den üblichen Vorsichtsmassregeln ausgeführte Stickstoffbestimmung ergab für die beiden bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparate (berechnet auf aschefreie Substanz):

Digitized by Google

Blutpräparat:	Fettpräparat:
N 14·1 %.	14·6 % Zweite Fällung.
	14·3 » Dritte »

Es kann nun gefragt werden, ob die analysierten Präparate nicht inaktive Eiweisskörper waren, denen nur eine relativ geringe Menge Enzym beigemengt war. Diese Möglichkeit lässt sich nicht bestimmt in Abrede stellen. Indessen ist auf den übereinstimmenden Stickstoffgehalt in der zweiten und dritten Fällung hinzuweisen, sowie auf die Konzentrationen der untersuchten Lösungen. Diejenige Lösung der »Fettkatalase», welche an katalytischer Wirksamkeit einer kolloidalen Platinalösung von 0·006 g pro Liter gleichkommt, enthielt

$$0{\cdot}0015 \ \frac{g}{\text{Liter}} \ \text{Trockensubstanz,}$$

welche bis auf etwa 1 % aus der eingeengter Lösung durch Alkohol und Äther ausgefällt werden konnten. Nimmt man für die eiweissartige Enzymsubstanz das gering geschätzte Molekulargewicht 1000, so wurde sich eine Molekularkonzentration von

$$0{\cdot}0000015 \ \frac{g \ \text{Mol}}{\text{Liter}}$$

ergeben.

Eine Konzentration von der gleichen Grössenordnung wurde für das katalysierende Enzym des Blutes gefunden, nämlich rund

$$0{\cdot}001 \ \frac{g}{\text{Liter}} \ \text{Trockensubstanz entsprechend etwa} \ 0{\cdot}000001 \ \frac{g \ \text{Mol}}{\text{Liter}}.$$

Diese Übereinstimmung scheint mir bemerkenswert.

Ausserdem sind die gefundenen Konzentrationen, selbst in Anbetracht dass kräftige Katalysatoren vorliegen, als klein zu bezeichnen, und es kann bezweifelt werden, ob das katalysierende Enzym nur einen geringen Bruchteil von dieser Menge beträgt. Weitere Versuche, Konzentrationsbestimmungen an anderen Enzymen auszuführen, müssen hierüber entscheiden.

Bis dahin soll auch die Diskussion der chemischen Natur der untersuchten Enzyme verschoben werden. LOEW sieht

Digitized by Google

bekanntlich seine lösliche Katalase als *Albumose* an. Dagegen glaubt SLOWTZOFF[1] eine Oxydase isoliert zu haben, welche Eigenschaften und Zusammensetzung eines *Albumins* besass.

Erhebliche Unterschiede zeigten sich im Verhalten der aus Fett erhaltenen Enzymlösungen gegenüber den aus Blut erhaltenen. Die folgenden Versuche sind bei 10° ausgeführt.

I.

$^1/_{10000}$ n HCl Inkubationszeit: 10 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}058$	$^1/_{10000}$ n HCl Inkubationszeit: 50 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}060$	$^1/_{10000}$ n HCl Inkubationszeit 100 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}060$

Ohne Zusatz: $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}063$

II.

$^1/_{2000}$ n HCl Inkubationszeit: 20 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}053$	$^1/_{2000}$ n HCl Inkubationszeit: 75 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}051$	$^1/_{200}$ n HCl Inkubationszeit 10 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}050$
$^1/_{200}$ n HCl Inkubationszeit: 45 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0017$	$^1/_{500}$ n $Ba(OH)_2$ Inkubationszeit: 15 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}040$	$^1/_{500}$ n $Ba(OH)_2$ Inkubationszeit 40 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}040$

Ohne Zusatz: $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}060$

III.

$^1/_{10000}$ n HCl Inkubationszeit: 30 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0065$	$^1/_{10000}$ n HCl Inkubationszeit: 60 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0065$	$^1/_{2000}$ n HCl Inkubationszeit: 40 Min. $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0018$

Ohne Zusatz: $0{\cdot}4343\ k_1 = 0{\cdot}0090$

Aus den erhaltenen Resultaten geht hervor:

1. Die Inkubationszeiten haben so gut wie keinen Einfluss auf die Wirksamkeit des Enzyms.

Der Einfluss von Säuren und Basen auf die wasserstoffsuperoxydzersetzende Wirkung des Enzyms hängt auch von der Konzentration des letzteren ab.

Diese Konzentrationsfunktion ist noch näher zu untersuchen. Der Zusatz von Säuren und Basen bewirkt wahr-

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 31, 227, 1900.

Digitized by Google

scheinlich eine reversible Neutralisation des als amphoteren Elektrolyten fungierenden Enzyms.

3. Die »Fettkatalase» ist erheblich unempfindlicher gegen Säuren und Basen als die Blutkatalase.

Dieser Umstand spricht gegen die Identität dieser beiden Katalasen. Noch grösser sind die Uunterschiede zwischen den tierischen und den pflanzlichen Katalasen; vielleicht bildet die Hefekatalase ein geeignetes Material zur Reindarstellung einer Pflanzenkatalase.

Stockholms Högskola.

Tryckt den 8 december 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 1.

Enzymologische Notizen.

Von

HANS und ASTRID EULER.

Mitgeteilt am 9. November 1904 durch P. T. CLEVE.

Aus Boletus scaber kann unter geeigneten Versuchsbedingungen ein Presssaft gewonnen werden, dessen katalytische Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd die der stärksten darstellbaren Lösungen von kolloidalem Platin um das hundertfache übertrifft.[1]

Die in diesem Saft enthaltene Katalase ist nicht isoliert worden, sondern die Eigenschaften dieses Enzyms wurden direkt im verdünnten Presssaft studiert. Zur Beurteilung der Funktion der Katalasen und Oxydasen im lebenden Pilz ist die Kenntnis der übrigen Bestandteile und Eigenschaften des Boletussaftes notwendig.

Die für diesen Zweck in Betracht kommenden Tatsachen lassen sich folgendermassen zusammenfassen.

1. Neben der katalytischen Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd, welche der eine von uns näher studiert hat, erzeugt der Presssaft starke und fast augenblickliche Blaufärbung einer alkoholischen Guajaklösung.

Die Oxygenase, welche diese Färbung hervorruft, ist bei Luftabschluss in Lösung offenbar erheblich beständiger als die Boletuskatalase; wenn nach mehreren Tagen die Katalasereaktion des unverdünnten Saftes bereits vollständig verschwunden ist, erzeugt Guajaklösung immer noch deutliche Blaufärbung.

Ausserdem ist zweifellos *Diastase* in der Lösung vorhanden. Während nämlich der frische Saft FEHLING'sche Lösung nicht reduziert, findet man nach 1-stündiger Einwirkung

[1] *H. Euler*, Svenska Vet.-Akad. Arkiv f. kemi. Bd 1, p. 329, 1904.

Digitized by Google

von Presssaft auf selbst nicht reduzierende Stärkelösung deutliche Reduktion.

Versuche, die im Presssaft vorhandenen Enzyme durch Alkoholzusatz zu isolieren, führten zu keinen befriedigenden Resultaten, da die ersten Fällungen im Vergleich mit dem Presssaft sehr schwach wirksam sind.

Abgesehen von Enzymen und mit Ammoniumsulfat fällbaren Eiweisskörpern ist der Saft reich an anderen Bestandteilen. Es wurde in 1 Liter Presssaft 14,1 g. bei 100° getrockneter Rückstand gefunden, welcher bei der Verbrennung 1,8 g. Asche hinterliess; dagegen können durch Sättigen mit Ammoniumsulfat aus demselben Saft nur 5,6 g. Trockensubstanz ausgefällt werden. Die Differenz, 8,5 g. pro Liter, besteht zum grössten Teil (etwa der Hälfte) aus Mannit und zu etwa $^1/_4$ aus Trehalose, welch letztere in wohl ausgebildeten Krystallen isoliert werden konnte. Beim Eindunsten des Saftes scheidet sich eine schwarze, humusartige, amorphe Substanz ab; aus dem noch dunkelgefärbten Filtrat fällt Methylalkohol bis zur Entfärbung einen harzähnlichen in Wasser leicht löslichen Stoff. Diese beiden Substanzen stellen noch unbekannte Oxydationsprodukte dar. In der syrupösen Mutterlauge der Trehalose wurden ferner geringe Mengen eines reduzierenden Zuckers nachgewiesen, welche vielleicht während der Behandlung des Saftes durch Spaltung der Trehalose entstanden sind. Was schliesslich die oben erwähnte Asche betrifft, so besteht dieselbe hauptsächlich aus Kaliumkarbonat, welches aus den Salzen verschiedener nicht näher identifizierter organischer Säuren entstanden ist, unter welchen die Fumarsäure besonders zu erwähnen sein dürfte.

Frühere Analysen des Presssaftes sind uns nicht bekannt. Hingegen sind ganze Pilze dieser und verwandter Species sowohl in frischem wie in getrocknetem Zustand mehrfach untersucht worden. Es sind hier besonders die Arbeiten von MARGEWICZ[1] und MÜNTZ[2] zu erwähnen. MARGEWICZ hat an Boletus scaber folgende Resultate[3] erhalten:

[1] Just. Jahresberichte 1885. 85.

[2] C. r. t. 79, 1182 (1874). Siehe ZOPF, Pilze, in SCHENK, Handbuch der Botanik. Bd 4, 1890.

[3] Es ist einleuchtend, dass die Zahlen mit kritikloser Genauigkeit ausgerechnet sind, da diese natürlich zufolge individueller Schwankungen sowie unvermeidlicher Analysenfehler illusorisch wird.

Digitized by Google

	Im frischen Pilze.		In der Trockensubstanz.						
	Trocken-substanz.	Wasser.	Eiweisse	Fette.	Mannit.	Zucker.	Asche.	Zellstoff.	Extraktivstoffe. Verlust.
Stiel	11·31	88·69	29·87	3·51	9·85	2·46	7·20	42·35	4·76
Hut	15·97	84·03	44·99	5·90	12·75	3·28	9·14	20·56	3·38

Nach den Untersuchungen von Müntz enthalten Pilze in jungem Zustand mehr Trehalose, in älterem Zustand mehr Mannit. Nach dem gleichen Verfasser hat es den Anschein, als ob Mannit aus Trehalose im Pilze gebildet wird, wenn auch nicht immer nur aus diesem Zucker. Auch beim Penicillium glaucum dienen Kohlenhydrate zur Mannitbildung. In beiden Fällen ist zweifellos der Mannit ein Produkt der intramolekularen Atmung, etwa entsprechend dem Alkohol, welcher Gährungspilze mittels Zymase aus Traubenzucker erzeugen.

Indessen darf hieraus noch nicht geschlossen werden, dass die Katalase mit der intramolekularen Atmung in Zusammenhang steht. Wahrscheinlicher ist, dass die Oxygenasen in der Mannitbildung bezw. an der intramolekularen Atmung beteiligt sind. Unter den Tatsachen, welche hierfür sprechen, scheint uns diejenige besonders bemerkenswert, dass beim Nachreifen von sauren Früchten, in welchen Katalase praktisch sehr wenig wirksam sein kann und auch tatsächlich unwirksam ist, intramolekulare Atmung insofern vorkommt, als unter Kohlensäureentwicklung Alkohole entstehen und einen Teil der Pflanzensäuren esterifizieren. Diese Organe enthalten Oxygenasen, z. B. unreife Äpfel, wie dies schon O. Loew gefunden hat, und von uns wiederholt konstatiert wurde.

In Übereinstimmung hiermit stehen auch Bertrands Ansichten und neuere Versuche mit zellfreien Presssäften vegetabilischen und animalischen Ursprungs, bei welchen Oxydation der Glykose beobachtet wurde. Nach Martin Hahn,[1] welcher mit einem zellfreien Presssaft von Arum maculatum gearbeitet hat, sind die Oxydasen fähig, die im Pflanzenextrakt befindliche Glykose zu oxydieren; über das Vorkommen von Katalase in

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 33, 3555, 1900.

Digitized by Google

Arumpresssaft ist nicht erwähnt. In wässrigen *katalasefreien* Oxygenaselösungen aus Blutplasmafibrin fand vor kurzem N. SIEBER[1] die Fähigkeit vor, Glykose zu Kohlensäure zu oxydieren[2] nachdem es STOKLASA und CZERNY[3] gelungen war, sowohl aus der pflanzlichen wie aus der Tierzelle ein der BUCHNER'schen Zymase entsprechendes oxydierendes Enzym zu gewinnen, welche die anaërobe Atmung hervorrufen.

Was die Boletuskatalase betrifft, so dürfte dieselbe mit dem nicht unbeträchtlichen Fettgehalt der Pilze in Zusammenhang stehen.[4] Insbesondere das reichliche Vorkommen der Katalase in fetthaltigen Samen, das der eine von uns neuerdings konstatiert hat, als auch besonders in fetthaltigen tierischen Organen wie Leber, Niere und den Fettgeweben legt die Frage nahe, ob nicht die wasserstoffsuperoxydzersetzenden Enzyme bei der Fettbildung eine wichtige Rolle spielen.

II.

Während in der keimenden Gerste ein typischer Fall normaler Atmung vorliegt, welcher nach obigen Gesichtspunkten noch nicht abschliessend untersucht ist,[5] haben wir im Darrmalz ein Material, in welchem keine Oxygenase sondern neben Katalase nur Peroxydase vorhanden ist — abgesehen von Diastase, proteolytischen, eiweisskoagulierenden und anderen Enzymen.

Von den Versuchen, welche wir mit Darrmalz angestellt haben, seien diejenigen erwähnt, welche die Trennung von Katalase und Diastase durch fraktionierte Alkoholfällung betreffen.

---

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 39, 484, 1903.

[2] Negative Resultate hat T. PORODKO (Beih. z. Bot. Centralblatt, 16, 1. 1904) erhalten, welcher aus einem allerdings sehr kleinen Versuchsmaterial (Kartoffelextrakt) den Schluss zieht, dass die Oxydasen kaum am Atmungsakte teilnehmen.

[3] Ber. d. d. chem. Ges. 36, 622, 1903.

[4] Den Presssaft von Boletus haben wir selbst auf Fettgehalt nicht geprüft. Der Pilz selbst enthält, wie aus MARGEWICZ' Analyse hervorgeht, etwa 5 % Fett. Im allgemeinen ist Fett ein, wie es scheint, wesentlicher Bestandteil sowohl der höheren als der niederen Pilze.

[5] Vergl. R KOLKWITZ, Ber. d. d. bot. Ges. 19, 285, 1901.

Digitized by Google

Bei 90° getrocknetes Darrmalz wurde mit dem gleichen Gewicht Wasser von 50° eine Stunde lang digeriert und hierauf koliert.

Aus 150 cc Saft sind mit 95 %-igem Alkohol im Ganzen 2,5 g. lufttrockene Substanz fällbar. In der folgenden Tabelle ist das Gewicht der Fällung in Prozenten des Gesamtgewichtes bei verschiedenem Alkoholzusatz angegeben.

Volum Alkohol auf 1 Volum Saft.	Prozent der Gesamtfällung.
1/2	10
3	52
7	97
15	100

In diesen Fraktionen wurde das Verzuckerungsvermögen pro Gewichtseinheit mit Stärkekleister geprüft. Die Resultate gehen aus folgender Tabelle hervor. Die Ziffern beziehen sich auf diejenigen Fällungen, welche durch den letzten Alkoholzusatz entstanden sind; so bezieht sich z. B. die zweite Zeile auf die Fällung, welche im Filtrat der vorhergehenden Fällung durch weiteren Zusatz von 2,5 Volumen Alkohol hervorgebracht wurde.

Volume Alkohol.	Totalgewicht Maltose in einer Stunde. g	Totalgewicht Maltose in einer Stunde pro g. Fällung. g	Katalase-Reaktion mit H_2O_2.
0·5	0·52	2·1	Deutlich.
3	1·1	1·1	Unbedeutend.
7	1·25	1·1	Fehlend.
15	0·19	—	Fehlend.

Es zeigt sich, dass Diastase sehr viel Alkohol zur vollständigen Fällung erfordert. Jedenfalls wird Katalase sehr viel früher vollständig aus der Lösung entfernt. Selbst nach Zusatz von 7 Volumen Alkohol hält sich Diastase noch in der Lösung.

Tryckt den 10 december 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

INNEHÅLL.

Utgifvet den 13 december 1904.

Stockholm 1904. Kungl. Boktryckeriet.

Digitized by Google

ARKIV

FÖR

KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI

UTGIFVET AF

K. SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIEN I STOCKHOLM

BAND 2

MED 40 AFHANDLINGAR OCH 5 TAFLOR

UPPSALA & STOCKHOLM
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

BERLIN
R. FRIEDLÄNDER & SOHN
11 CARLSTRASSE

LONDON
WILLIAM WESLEY & SON
28 ESSEX STREET. STRAND

PARIS
LIBRAIRIE H. LE SOUDIER
174 BOULEVARD S:T GERMAIN

1905—1907

Digitized by Google

Häftet	1	innehållande	N:o 1—8,	utkom	den	30 juni	1905.
»	2	»	» 9—16,	»	»	12 febr.	1906.
»	3	»	» 17—25,	»	»	10 aug.	»
»	4—6	»	» 26—40,	»	»	18 juli	1907.

Digitized by Google

ANDRA BANDETS INNEHÅLL.

Digitized by Google

Utgifvet den 18 juli 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google


HARVARD COLLEGE LIBRARY
OCT 13 1905
CAMBRIDGE, MASS.

L Soc 4321.42
(Box on sh)

The Academy.

ARKIV

FÖR

KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI



UTGIFVET AF

K. SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIEN I STOCKHOLM

BAND 2
HÄFTE 1

UPPSALA & STOCKHOLM
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

BERLIN
R. FRIEDLÄNDER & SOHN
11 CARLSTRASSE

LONDON
WILLIAM WESLEY & SON
28 ESSEX STREET. STRAND

PARIS
LIBRAIRIE H. LE SOUDIER
174 BOULEVARD S:T GERMAIN

1905

Digitized by Google

Die Publikationen »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» sowie »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», von welchen bz. 59 und 28 Oktav-Bände erschienen sind, wurden mit dem Jahr 1902 eingestellt. An deren Stelle werden vier verschiedene Fachschriften und ein Jahrbuch von der Akademie herausgegeben unter folgenden Namen:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Dagegen werden die »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar» 4:o, nach wie vor und zwar nach dem bis jetzt befolgten Plane erscheinen.

The publikation of »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» and »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», of which 59 and 28 octavo volumes respectively have been issued, will not be continued. A yearbook and four publications, dealing with special branches of science, will be published instead. These four publications are named:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

The »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», 4to, will continue to be issued on the same plan as hitherto.

A partir de l'année 1903 le »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» ainsi que le »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», dont 59 et 28 volumes ont été publiés, cesseront de paraître. Ces deux publications seront remplacées par quatre différents recueils spéciaux et par un annuaire. Les quatre recueils seront intitulés:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Les »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», ou Memoires in quarto, continueront à paraître comme par le passé.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 2. N:o 1.

Ueber die Nitrososchwefeleisenverbindungen und ihr Verhalten zu den Nitroprussiden.

Zweite Serie.

Von

J. O. ROSENBERG.

Mitgeteilt am 14. Dezember 1904 durch O. PETTERSSON und H. G. SÖDERBAUM.

Nachdem im Jahre 1877 das sogenannte »Roussin's Salz» durch zahlreiche Versuche als eine *Ammonium*-verbindung und die Existenz von analogen Kalium- und Natrium- etc. Verbindungen von mir nachgewiesen worden ist, sind viele Untersuchungen über diesen misslichen Gegenstand von verschiedenen Forschern angestellt worden, ohne dass es bisher möglich gewesen ist, zu einer endgültigen Auffassung über diese interessanten Verbindungen zu kommen. Noch im Jahre 1896 sind von C. MARIE und R. MARQUIS[1] ganz neue Formeln für Roussin's »Binitrosulfures de fer» aufgestellt worden. Leider bin ich selber nicht in der glücklichen Lage gewesen, meine gewonnenen Resultate unmittelbar verfolgen zu können, sondern habe nur mit grossen Unterbrechungen neues Material zur Durchforschung dieses Feldes zu Tage fördern können.

Ein kurzer Ueberblick über die 1877 gewonnenen Resultate dürfte nötig sein, um sich besser orientieren zu können. In meiner vorhergehenden Untersuchungs-serie[2] hatte ich dargethan, dass »Roussin's Salz», von ihm selber als »Binitro-

[1] Comptes Rendus CXXII N:o 3. 137.
[2] Bihang till K. Svenska Vet. Akad. handlingar Band 5. N:o 2 (1877).

Digitized by Google

sulfure de fer, $Fe_3S_5H_2(NO)_4$» aufgefasst, *einen Teil seines Stickstoffs als Ammonium enthält*, also eine Ammoniumverbindung eines Radikals, das aus Eisen, Schwefel und Stickoxyd aufgebaut ist, darstellt. Entsprechend dieser Verbindung — bisher ganz allein stehend — kennt man nicht nur das von PORZCZINSKY[1] 1863 dargestellte »Nitroschwefeleisensaure Schwefeleisen $Fe_3S_3(NO)_4$», welches das *Natrium*salz ausmacht, sondern auch eine ganze Reihe Metallverbindungen, erstens das bisher unbekannte *Kalium*-salz, von mir »Nitrosoeisenschwefeleisenkalium» genannt, ausserdem Calcium-, Strontium-, Barium- und Blei-Verbindungen, sowie auch die freie Säure. Die von Roussin aus »Binitrosulfure de fer» dargestellten Verbindungen können in 3 Reihen geordnet werden, welche ich der Kürze halber als I, II, III bezeichnen will:

Erste Reihe (I): Verbindungen von Stickoxyd, Schwefel und Eisen mit Wasserstoff oder Metallen der Alkalien oder der alkalischen Erden. Wasserstoff-verbindung schwarzbraun, unlöslich in Wasser, löslich in Schwefelkalium ohne Entwickelung von Schwefelwasserstoff; die Salze schwarz, in Wasser löslich, *in Aetherdampf zerfliesslich.* Aus dieser Reihe sind HI, KI, NaI, AmI, CaI, SrI, BaI, vielleicht auch PbI von mir dargestellt worden.

Zweite Reihe (II): Verbindungen von Stickoxyd, Schwefel und Eisen mit Wasserstoff oder Metallen überhaupt. Wasserstoffverbindung rotbraun, beinahe unlöslich in Wasser, löslich in Schwefelkalium unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, in Dampf von Ammoniak zerfliesslich, Verbindungen mit Alkalimetallen rot, in Wasser leicht löslich, *in Aether unlöslich*, mit den übrigen Metallen braun oder schwarz, sowohl unlöslich als auch löslich. Die Alkalisalze II werden aus den Alkalisalzen I dargestellt durch Kochen mit Alkali, wobei eine reichliche Abscheidung von Eisenoxyd stattfindet. Als empirische Benennung für diese Reihe ist von mir »Nitrososchwefeleisen-verbindungen» vorgeschlagen worden. Zu dieser Reihe gehört Roussin's »nitrosulfure sulfuré de fer et de sodium», ein Salz, welches NaII entspricht, ferner Porczinsky's »Nitroschwefeleisensaures Schwefelkalium», KII entsprechend; AmII ist sehr unbeständig, schnell in das beständige AmI übergehend. »Nitrosulfure sulfuré de fer» von

[1] Annalen der Chemie und Pharm. CXXV, 302.

Digitized by Google

Roussin entspricht HII; ausserdem sind auch CaII, SrII, BaII, PbII, AgII dargestellt worden.

Dritte Reihe (III): Verbindungen von Stickoxyd, Schwefel, Eisen und einem Metall, Roussin's »nitrosulfure de fer et de sodium», schnell krystallisierend in flachen Tafeln, rot, leicht löslich in Wasser, Alkohol *und Aether*, dadurch scharf von NaII unterschieden. Diese sehr leicht zersetzlichen Verbindungen sind bisher seit Roussin nicht als krystallisierbar gefunden worden.

Die Roussinschen Salze gehen mit Cyankalium in Nitroprussidverbindungen über. Betreffs des gegenseitigen Verhältnisses der beiden Reihen I und II, sind nachfolgende Reactionen unter anderem konstatiert worden (die Nebenprodukte habe ich durch *q* bezeichnet):

1:o KII + Säure (verdünnt) = KI + q, eine schon von Porzczinsky angegebene Reaktion, ist jetzt als eine sekundäre Reaktion dargelegt worden; erstens KII + Säure (verdünnt) = HII + q, nachher HII + KII (Ueberschuss) = KI + q. Diese Zersetzung kann schon durch Kohlendioxyd aus der Luft bewirkt werden, wodurch Lösungen von z. B. KII in offener Luft allmählich in KI übergehen.

2:o HII + AmOH = AmI + S + q.

3:o HII + Am_2S = AmI + q.

4:o Beim Uebergang von Salz I zu Salz II, z. B. entsprechend KI + KOH = KII + Fe_2O_3 + q, wird, entgegen der Behauptung von Porzczinsky, kein Ammoniak entwickelt, eine Reaktion, welche nur bei AmI eintritt.

Zur Darstellung von KI, Nitrosoeisenschwefeleisenkalium, des neuen Anfangsstoffes sämtlicher Verbindungen, war nachstehendes Verhältnis als das geeignetste gefunden worden:



$$5\,FeSO_4 + 14.3\,NaNO_2 + 3.5\,K_2S_2 .$$

Im folgenden Jahre trat W. Demel als der vierte Forscher auf diesem Gebiet auf und legte seine Resultate in einer Abhandlung »*Ueber das Amidonitrosulfuret des Eisens*»[1] vor. Die Darstellungsmethode entspricht



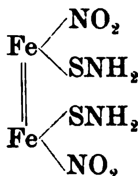
$$5\,FeSO_4 + 28\,KNO_2 + 7\,Am_2S .$$

[1] Berichte d. Wiener Akad. 1878, 660; Berichte d. d. chem. Ges. 12, 461; siehe auch 12, 1948.

Digitized by Google

Zu der kochenden Lösung von Kaliumnitrit und Schwefelammonium wird die Lösung von Ferrosulfat nach und nach zugesetzt und die Flüssigkeit noch 10 Minuten sieden gelassen. Die aus der Lösung erhaltenen schwarzen Krystalle zersetzen sich bei längerem Stehen an der Luft und werden in Kohlensäureatmosphäre in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt. Beim Kochen mit Kalilauge tritt starke Entwickelung von Ammoniak ein, woraus erhellt, dass die erhaltene Verbindung wenigstens überwiegend AmI entspricht.

Die Analyse ergibt nach Demel, dass der Stickstoff nicht nur an Sauerstoff, sondern auch teilweise an Wasserstoff gebunden ist, und veranlasst die Aufstellung der empirischen Formel $FeSN_2H_2O_2$, von ihm aufgefasst als



also als eine Nitro- und Amido-verbindung. Die Bezeichnung Roussin's erscheint ihm nicht mehr ausreichend, sondern der Name »Amidonitrosulfuret des Eisens» den ermittelten Thatsachen mehr entsprechend. Mit Natronlauge erhält Demel eine krystallisierende Substanz, deren chemische Zusammensetzung genau zu ermitteln ihm jedoch nicht gelungen ist.

Einige von den Angaben Demels verdienen hervorgehoben zu werden, z. B. dass das Salz in Wasser *leicht* löslich ist, wohingegen AmI sich sehr *schwer* löst (1 : 112 bei + 18°); ferner, dass verdünnte Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln, wohingegen aus AmI hierbei Stickoxyd frei wird; schliesslich noch dass die Verbindung in Kohlensäure aufbewahrt werden muss. Vielleicht deutet die leichte Zersetzung, die er gefunden hat, auf eine schlechte Darstellung hin und erklärt dadurch die Abweichungen von den Eigenschaften des reinen Ammoniumsalzes.

Im nachfolgenden Jahre 1879 kam hierzu ein fünfter Forscher, O. Pawel in einer Abhandlung »*Ueber das Roussin'sche Salz*»[1]. Die Darstellung wird beschrieben wie folgt:

[1] Berichte d. d. chem. Ges. 12, 1407.

Digitized by Google

»Am besten erhitzt man eine Lösung von 80 g gewöhnlichem, etwa 50-procentigen Kaliumnitrit in beiläufig 600 ccm Wasser zum Sieden, setzt 40 g Schwefelnatrium, in etwa 300 ccm Wasser gelöst, zu und trägt nun unter wiederholtem Schwenken und Schütteln des Kolbens eine Lösung von 70 g Eisenvitriol in ungefähr 300 ccm Wasser ein, worauf man auf dem Wasserbade eine halbe Stunde hindurch auf etwa 70—80° erhitzt.» — — »Der Rückstand ist beträchtlich geringer und die Ausbeute ungleich grösser.»

Es ist also Pawel nicht gelungen, den schwarzen Rückstand vollständig in Lösung zu bringen. Die angegebenen Mengen entsprechen



$$5\,FeSO_4 + 6\,KNO_2 + 4.5\,Na_2S\,.$$

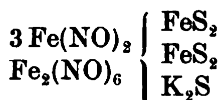
Die praktische Durchführung dieser Methode, welche die Methode von Roussin übertreffen soll, scheint jedoch etwas zu wünschen übrig gelassen zu haben in Betreff der Reinheit des Produktes, welche Pawel nur durch einen sehr komplizierten Reinigungsprozess mit Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und zuletzt durch zweimaliges Umkrystallisieren aus warmem Wasser erreicht, um dadurch das Salz »in befriedigendem Grade» beständig zu erhalten.

Die Analyse des gereinigten Salzes führt ihn zur Formel $Fe_7S_5(NO)_{12}K_2 + 2\,H_2O$. Selbstverständlich ist diese Formel nicht zu vergleichen — wie Pawel Seite 1409 es thut — weder mit Roussin's ursprünglichem Salze, das AmI darstellt, noch mit Porzczinsky's Salze, welches NaI ist, noch mit Nitrososchwefeleisen, welches AmI ist, noch mit Demel's Salze, das auch AmI ist, sondern nur mit Nitrosoeisenschwefeleisenkalium, dem einzigen vorher bekannten *Kalium*salze dieser Reihe. Meine zwei Jahre früher ausgeführte Analyse dieses Salzes hat ergeben:

	Rosenberg:		Pawel berechn.:	Pawel gefunden:
Fe	38.50		38.20	38.28
S	16.91		15.59	15.43
K	8.23		7.62	7.51
		N	16.37	16.48
		H_2O	3.51	3.85

Digitized by Google

Von den vielen möglichen rationellen Formeln ist nach Pawels Behauptung folgende:



für die wahrscheinlichste zu halten. Um die grossen Differenzen in den Angaben betreffs der Zusammensetzung des Roussin'schen Salzes zu erklären, nimmt Pawel an, »dass ROUSSIN, ROSENBERG und Hr DEMEL — — — ein unreines. zersetztes Gemenge von Kalium- und Ammoniumsalz in der Hand hatten» — — »PORZCZINSKY ein schwefelreiches und zersetztes Natriumsalz».

In einer *»Bemerkung zu der Mitteilung des Hrn O. Pawel Ueber das Roussin'sche Salz»* [1] weist Demel diese Beschuldigung zurück mit Hinweis auf seine vollständigen und gut übereinstimmenden Analysen von Produkten verschiedener Darstellung und erklärt: »Was das Kalium betrifft, so kann ich mitteilen, dass sich dieses in dem von mir dargestellten Salze *nicht* befindet, wie dies zahlreiche versuchte Bestimmungen erwiesen haben».

BLOMSTRAND erwähnte in einem *»Berichte aus Lund»* [2] sowohl die Darstellung des neuen Salzes KI und dessen Bedeutung zur Erklärung des Roussin'schen Salzes, als auch die Atomformel Demels, welche er als verfrüht bezeichnete, da die Gegenwart des Ammoniums im ursprünglichen Salze unzweifelhaft wäre. Betreffs der neuen Untersuchung von Pawel, bemerkte er nur, »dass die oben erwähnten Angaben von Rosenberg über den Alkaligehalt des ursprünglichen Salzes dadurch ihre volle Bestätigung finden».

In einem späteren Aufsatze desselben Jahres: *»Ueber Roussinsche Salze»* [3] beschreibt Pawel auch andere Salze. nach oben angegebener Methode dargestellt, z. B. Salz NaI $Fe_7S_5(NO)_{12}Na_2 + 4H_2O$ mit Fe — 38.20, Na — 4.43 (nach

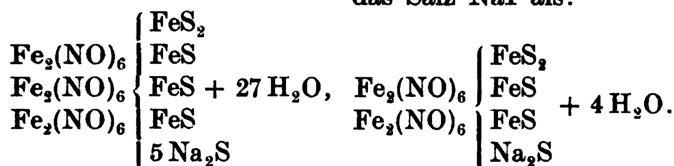
[1] Berichte d. d. Chem. Ges. 12, 1948.
[2] Berichte d. d. Chem. Ges. 12, 1715.
[3] Berichte d. d. Chem. Ges. 12, 1949.

Digitized by Google

meiner Analyse Fe — 36.19, Na — 4.76), ferner AmI mit Fe — 40.00, N — 19.97 und entsprechende Salze von Calcium, Barium, Magnesium, durch Abdampfen von AmI mit den betreffenden Hydraten erhalten; Verbindungen mit Schwermetallen zeigen sich sehr unbeständig, das Bleisalz ausgenommen, wie schon Roussin bemerkt hat.

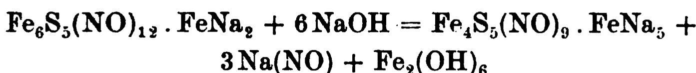
Unter Salzen der zweiten Reihe wird NaII nach der Methode von Roussin dargestellt, rot, in Aether unlöslich, an der Luft durch das Kohlendioxyd angegriffen; beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung wird es unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Eisenoxyd in NaI zurückgeführt. Die Analyse ergibt die Formel $Fe_5S_5(NO)_9Na_5 + 13\,^1/_2\,H_2O$, aufgefasst als:

das Salz NaI als:



$$\left.\begin{matrix} Fe_2(NO)_6 \\ Fe_2(NO)_6 \\ Fe_2(NO)_6 \end{matrix}\right\{ \begin{matrix} FeS_2 \\ FeS \\ FeS \\ FeS \\ 5\,Na_2S \end{matrix} + 27\,H_2O, \qquad \begin{matrix} Fe_2(NO)_6 \\ Fe_2(NO)_6 \end{matrix}\left\{ \begin{matrix} FeS_2 \\ FeS \\ FeS \\ Na_2S \end{matrix}\right\} + 4\,H_2O.$$

Die Verschiedenheit wird also hauptsächlich nur durch einen ungleichen Gehalt Na_2S bedingt. In der ersten Reihe wird das vierwertige Radikal $Fe_6S_5(NO)_{12}$, in der zweiten Reihe das siebenwertige $Fe_4S_5(NO)_9$ angenommen; der Uebergang von I zu II wird durch die (hypotetische) Gleichung:



$$Fe_6S_5(NO)_{12} \,.\, FeNa_2 + 6\,NaOH = Fe_4S_5(NO)_9 \,.\, FeNa_5 + 3\,Na(NO) + Fe_2(OH)_6$$

versinnbildlicht. Verbindungen von Serie III werden von ihm nicht erwähnt.

Ausser diesen schon zuvor bekannten Verbindungen hebt Pawel noch eine bisher ganz unbekannte hervor, nämlich das *Ferrosalz* der ersten Reihe, FeI, worin er eine völlig hinreichende Erklärung der grossen Differenz der vorhergehenden Forscher sehen will, da es, seiner Meinung nach, beinahe allen zuvor dargestellten Roussin'schen Salzen beigemengt gewesen ist.

Leider sind die Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung sehr dunkel, wenn nicht widersprechend. Das Ferrosalz bildet sich (S. 1952) bei der Zersetzung des Bariumsalzes durch Eisensulfat und muss also *löslich* sein, »es löst sich in Wasser leicht auf, noch leichter

Digitized by Google

als die Natriumverbindung». Nach der Formel $Fe_8S_5(NO)_{12}$ + $8 H_2O$ muss es 13 % Krystallwasser enthalten.

Andererseits gibt er an, dass es in dem Produkte enthalten ist, welches durch vorsichtige Behandlung eines Alkalisalzes mit Säure erhalten wird, »ja es ist dies der bequemste Weg, die Verbindung rasch herzustellen. Am besten verwendet man das Natriumsalz, dessen gekühlte wässerige Lösung mit Schwefelsäure gefällt wird; man filtriert ab, wäscht mit etwas verdünnter Schwefelsäure aus, presst gut ab und krystallisiert einige Mal aus Aether um».

Ein Salz also, das noch leichtlöslicher ist als NaI, die am meisten lösliche von allen diesen Verbindungen, soll durch verdünnte Schwefelsäure *gefällt* und *gewaschen* werden können. Wie ich früher gezeigt habe, entsteht bei dieser Reaktion eine Fällung von HI, die Wasserstoffverbindung, die sich mit verdünnter Schwefelsäure waschen lässt, aber in Wasser ganz unlöslich ist. Ein Salz, von dem Pawel sagt »es zersetzt sich schon bei 55° und ist überhaupt sehr wenig beständig», soll *einige Mal* umkrystallisiert werden können aus Aether, der doch schon ein so beständiges Salz wie KI merkbar zersetzt, was Pawel selbst S. 1409 hervorhebt.

Die Hypothese einer Einmengung dieses Salzes in beinahe alle vorher dargestellten Præparate dieser Gruppe gibt auch sehr unbefriedigende Schlussfolgerungen. Erstens macht die grosse Löslichkeit wenig wahrscheinlich, dass dieses Salz als Beimengung z. B. des am wenigsten löslichen Salzes AmI *nach mehreren Umkrystallisationen* das Präparat noch bemerkbar verunreinigen soll. Ferner muss dieses Salz als Eisenverbindung mehr Eisen enthalten als die Alkalisalze KI, NaI, AmI; Pawel hat 40.40 gefunden. Durch Einmengung dieser eisenreicheren Verunreinigung muss also *der Eisengehalt höher sein* in diesen »unreinen Gemengen» als in dem reinen Salze von Pawel. Es ergibt sich dagegen, dass z. B. AmI nach Pawel 40.00 % Fe, nach Roussin 37.00, nach Demel 37.12, nach meiner Analyse 38.70 enthält. Also ist bei allen übrigen *weniger* Eisen gefunden worden als nach dieser Hypotese zu erwarten wäre.

Diese Hypotese von allgemeiner Einmengung einer Verbindung, die allen vorhergehenden und nachfolgenden Forschern dieses Gebietes ganz unbekannt geblieben sein soll, scheint zur Erklärung der Differenzen also nicht hinzureichen.

Digitized by Google

Die schon gewonnene Erfahrung betreffs der vielen Schwierigkeiten, reine, gänzlich mit einander übereinstimmende Präparate dieses Gebietes darzustellen, veranlassten mich, bei der Wiederaufnahme dieser Arbeit (1882) hauptsächlich meine Aufmerksamkeit darauf zu richten, *ganz zuverlässige Darstellungsmethoden zu erzielen*, weil es sich gezeigt hatte, dass schon geringe Abweichungen von so grosser Bedeutung gewesen waren. Nur durch besondere Maassregeln, z. B. sämtliche Lösungen mit genau bekanntem Gehalte anzuwenden, die zur Anwendung kommenden Mengen genau abzumessen, sorgfältige Beobachtung der geeigneten Konzentration, Temperatur, Zeit, Umschüttelung etc. vorzunehmen, ist es mir möglich gewesen, dieses Ziel nach und nach zu erreichen. Die leichte Oxydirbarkeit der Lösungen des Eisensalzes und des Schwefelalkalis hat besondere Schutzmittel erheischt; nach mehreren misslungenen Versuchen, gewöhnliches Petroleum zu benutzen, habe ich in einem sehr dickflüssigen Kohlenwasserstoffe, sogenanntem »Stern-öl», eine Flüssigkeit gefunden, die in einer Schicht von 10 cm. eine Ferrochloridlösung so vollständig geschützt hat, dass nach 5 Jahren kaum Spuren von Ferrichlorid darin zu entdecken gewesen sind. Mit diesem Schutzmittel sind nicht nur die Flüssigkeiten in den Vorratsgefässen, sondern auch in den Arbeitsgefässen, welche beide als Spritzflaschen mit Druckball konstruiert worden waren, vor Oxydation geschützt worden.

Weil in früheren Jahren die vorwiegend analytische Arbeit sich wenig fruchtbringend gezeigt hatte *zur Erklärung des inneren Baues* dieser eigentümlichen Körper, widmete ich mich nun vorzugsweise dem Aufsuchen von neuen Verbindungen, zu »Roussin'schen Salzen» gehörig, so wie auch von Zersetzungsreaktionen, die den Uebergang vermitteln zwischen den verschiedenen Salzen und namentlich zwischen den beiden Reihen, um dadurch auf synthetischem Wege in das rätselhafte Gefüge dieser merkwürdigen Verbindungen eindringen zu können.

Zunächst verwendete ich meine Arbeit für die Darstellung des Kaliumsalzes der ersten Reihe, KI, als Ausgangspunkt des Ganzen. Es war bisher ganz unmöglich gewesen, die schwarze Fällung, die beim Versetzen einer Mischung von Kaliumnitrit und Schwefelkalium mit einem Ferrosalze entsteht, durch Kochen zu vollständiger Lösung zu bringen, und

Digitized by Google

sehr schwer, aus der so erhaltenen braungrünen bis schwarzen Lösung reine, luftbeständige Krystalle zu bekommen und zwar ohne Abscheidung von Eisenoxyd oder anderer Zerzetzungsprodukte. Anwendung eines höheren Schwefelkaliums z. B. K_2S_2 oder K_2S_3 erwies sich in letzterer Hinsicht als sehr vorteilhaft, indess trotzte die Auflösung der Fällung immerhin noch allen Bemühungen, mit Hülfe von Änderung der Menge, Temperatur, Zeit u. s. f. dieses Ziel zu erreichen; die entstandene Fällung ist in der That zum Teil unlöslich.

Meine Aufmerksamkeit ward jetzt auf diese soeben genannte *Fällung* gerichtet; anfangs war dieselbe schwarz, beim Erhitzen grau bis braun und zuletzt, nach längerem Kochen der Mischung, ging sie in ein lichtbraunes Pulver über, ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel, das den grössten Teil, bis 75 %, des zugesetzten Eisens enthielt. Bei den wiederholten Versuchen, diese Fällung zur Lösung zu bringen, schien sie immer mehr geneigt zu sein, ein gewisses unveränderliches Aussehen anzunehmen, nach Auswaschen war sie graugrün: sie zeigte sich ganz unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, also enthielt sie kein Schwefeleisen als solches. Bei Prüfung mit Cyankalium — welches, wie ich früher gezeigt habe, ein sehr empfindliches Reaktionsmittel auf Roussins Salze bildet — erhielt ich eine prachtvolle, violettblaue Färbung, ein Zeichen, dass dieses Zwischenprodukt wahrscheinlich auch dem Gebiete angehörte, eine Vermutung, die bei den nachher zu beschreibenden genaueren Untersuchungen immer mehr bestätigt worden ist. Bis auf weiteres soll diese neue, unlösliche Verbindung, die als Zwischenstadium bei der Darstellung von KI auftritt, als KIA bezeichnet werden.

Eine zweite, gleichfalls unlösliche, neue Verbindung schien mir in noch höherem Grade der Aufmerksamkeit wert zu sein. Um das ganze Gebiet durchzuforschen, versuchte ich auch das Salz KI nach Porzczinsky darzustellen d. h. ein Ferrosalz mit Stickoxyd zu sättigen und Schwefelkalium zuzusetzen. Bei Umsetzung nach der Formel $5 FeSO_4 + 2.2 K_2S_2$ und Kochen, bis die anfangs gebildete schwarze Fällung eine graubraune Farbe angenommen hatte, erhielt ich eine schwarzbraune Lösung, die bei Abkühlung schwarze Krystalle von KI lieferte. Mit Na_2S_2, Am_2S_2, BaS_2 erhielt ich resp. NaI, AmI, BaI, wiewohl in letzterem Falle die Bildung von Barium-

Digitized by Google

sulfat eine gewisse Störung veranlasste, welche ich durch Uebergang von Ferrosulfat zu Ferrochlorid beseitigte.

Bei allen diesen Darstellungen blieb ein graues Pulver zurück, welches auch durch ferneres Kochen seine Farbe nicht änderte. Eine genauere Untersuchung ergab, dass dieser graubraune Körper in Wasser unlöslich war, ebenso auch in verdünnten Säuren; beim Kochen zeigte sich Entwickelung von Stickoxyd und Abscheidung von Schwefel, die Lösung war eisenhaltig, enthielt aber kein Alkalimetall oder Barium, also waren die Bestandtheile nur NO, S und Fe. Mit Cyankalium gab es, ganz wie das vorher genannte KIA, prachtvolle, violettblaue Farbe, gehörte also zu diesem Gebiete.

Eine viel nähere Verwandtschaft kam bei der ferneren Untersuchung des graubraunen Pulvers zum Vorschein: in Schwefelkalium zeigte es sich zum Teil mit grüner Farbe löslich, aber ohne Krystalle zu erzeugen. Bei Anwendung mehr verdünnter Lösungen von Schwefelkalium wurde diese Farbe immermehr schwarzbraun und zuletzt, mit $^1/_{50}$ Normal K_2S-lösung, erhielt ich eine *braune Lösung, die ganz und gar zu schwarzen Krystallen überging ohne Mutterlauge zu liefern.* Diese wohlausgebildeten Krystalle zerfliessen in Aetherdampf — Kennzeichen der Salze der ersten Reihe — und wurden leicht als KI konstatiert.

Hiermit war also die Untersuchung so weit fortgeschritten, dass es möglich wurde, ein Roussinsches Salz, der ersten Reihe zugehörig, aus Schwefelkalium darzustellen und zwar dadurch, dass ein gewisses graubraunes Pulver, Stickoxyd, Schwefel und Eisen enthaltend, mit einer sehr verdünnten Lösung desselben digeriert wird und diese Lösung durch Aufnahme etlicher Bestandteile *ganz und gar in Roussin'schem Salze übergeht.*

Es liegt der Gedanke sehr nahe, dieses Pulver, oder vielleicht nur den in Schwefelkalium löslichen Teil desselben, als **Muttersubstanz** *der Roussin'schen Salze* anzusehen.

Vor allem war es jetzt nötig, dieses Pulver nochmals darzustellen und diese Darstellungsmethode ganz genau festzustellen. Diese Aufgabe hat sich aber als eine sehr komplizierte herausgestellt; die dabei in Betracht kommenden Umstände sind so verwickelt, dass es mir nur nach jahreslanger Arbeit möglich gewesen ist, eine zufriedenstellende Lösung der Aufgabe zu erzielen.

Digitized by Google

Die erste Darstellungsmethode stellte sich nach zahlreichen Versuchen so heraus:

Eine Lösung von Ferrochlorid, $^1/_5$ Normal, wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Stickoxyd so weit wie möglich gesättigt; in diese Lösung lässt man eine Lösung von zweifachem Schwefelkalium, Normal, unter stetigem Umrühren einströmen und zwar im Verhältniss $10\,FeCl_2 + 3\,K_2S_2$. Die erhaltene, dickflüssige Masse wird in einer Schale langsam erwärmt bis höchstens + 50°; plötzlich tritt eine »Ausscheidung» ein, das vorher graue Pulver »bäckt zusammen» (etwa wie AgCl) mit anfangs kupferroter, darnach graubrauner Farbe, eine beinahe farblose Flüssigkeit zurücklassend, von welcher es durch schnelle Filtration, am besten durch Zeugfilter, getrennt wird.

Sehr viele Störungen in diesem, wie es scheint, normalen Gange der Reaktion sind schwer zu beseitigen z. B. Gasentwickelung beim Kochen, Bildung von Schwefeleisen bei zuviel, KI bei zu wenig Schwefelkalium. Die Menge des letzteren scheint nicht nur von der Eisenmenge sondern auch von der Menge des Stickoxydes abhängig zu sein. Diese wechselnde Sättigung mit Stickoxyd ist sehr schwer zu regulieren und machte die Darstellung für lange Zeit unsicher.

Das gleichzeitige Erscheinen von KI bei Ueberschuss von Schwefelalkali gab anfangs zu der Vorstellung Anlass, dass bei dieser Reaktion immer *zwei* neue Verbindungen entständen, das unlösliche Pulver und das lösliche Salz KI; da es aber einmal vorkam, dass eine ganz farblose Flüssigkeit bei der Abscheidung zurückgelassen wurde, so war damit die Erzeugung des Salzes KI als sekundär erwiesen.

Ihren Bestandteilen nach wäre vielleicht diese Muttersubstanz am besten mit dem Namen »*Nitrososchwefeleisen*» zu benennen; bis auf weiteres möchte ich sie kurzweg als AI bezeichnen.

Am Schlusse dieses Jahres wurde die Frage über Roussin's Salz noch einmal von PAWEL in einer Abhandlung »*Ueber Nitrososulfide und Nitrosocyanide*»[1] aufgenommen. Nach einer Bemerkung »dass die Nitrososulfide, wie ich früher nachgewiesen habe und wie von Rosenberg bestätigt wurde, immer

[1] Berichte d. d. Chem. Ges. 15, 2600.

Digitized by Google

ein Alkalimetall enthalten» (eine Behauptung, die durch die oben, Seite 6, citierte Bemerkung von Blomstrand, Berichte 12, 1718, eine gewisse Korrektur erleidet) sagt er »Ich habe es für notwendig gehalten, die Salze einer nochmaligen Untersuchung zu unterziehen».

Die Darstellungsmethode hat einige Abänderungen erfahren, wahrscheinlich um dem Produkte eine grössere Haltbarkeit zu verschaffen. Auf die Reinheit der Materialien wird jetzt nötiges Gewicht gelegt; statt »gewöhnlichen, etwa 50-procentigen Kaliumnitrits» wird jetzt Natriumnitrit »ein Präparat von ausgezeichneter Reinheit» benutzt. Die Proportionen sind jetzt 30 gr. (durch Druckfehler 35 gr. S. 2601 statt 30 gr. S. 2612) Natriumnitrit, einfach Schwefelkalium, aus 44 gr. Aetzkali dargestellt, und 159 gr. Eisenvitriol, also $5\,FeSO_4$ + $3.80\,NaNO_2 + 3.43\,K_2S$ entsprechend. Dies alles, zu 2 Litern verdünnt, wird in einem Wasserbade etwa $^1/_2$ Stunde erhitzt, indem man möglichst oft schüttelt, bis man an den Wänden des Kolbens einen schmutzig grünen (aus Fe_2O_3, FeO und S bestehenden) Niederschlag sich absetzen sieht; eine vollständige Lösung ist also nicht erreicht.

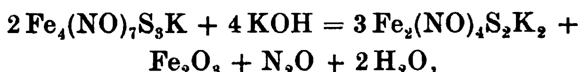
Die Analyse des Salzes gibt Pawel Ziffern, die mit den früher gefundenen wenig übereinstimmen; die Differenzen, für Schwefel beinahe zu 1 % (16.42 statt 15.43) steigend, für Kalium 6.60 statt 7.51, für Wasser 3.06 statt 3.85, für Eisen 37.92 statt 38.28, möchten vielleicht nur die Schwierigkeiten darthun, nicht nur ein reines Salz darzustellen, sondern auch scharfe Analyse dieser Verbindungen durchführen zu können. Dieser Analyse zufolge wird die ältere Formel $Fe_7S_5(NO)_{12}K_2$ + $2\,H_2O$ jetzt zu $Fe_4(NO)_7S_3K + H_2O$ umgeändert und werden analoge Formeln für das Ammoniumsalz und das Natriumsalz aufgestellt.

Die Haltbarkeit der Salze lässt indessen immer noch etwas zu wünschen übrig; die Salze sind, aus Wasser umkrystallisiert, in reiner, keine sauren Dämpfe enthaltenden Luft und diffusem Lichte ausgesetzt, nur »ziemlich beständig»; NaI, LiI, CaI, BaI und MgI lassen sich selbst in reiner Luft und gegen Licht geschützt nicht lange unzersetzt erhalten. Beständiger ist PbI und TlI, welch letzteres aus NaI durch Tl_2SO_4 ausgefällt wird; die Analyse dieser neuen Verbindung führte zur Formel $Fe_4(NO)_7S_3Tl + H_2O$, wodurch die oben angegebene Formel des Salzes KI erhärtet wird.

Digitized by Google

Krystallinisch wird jetzt das Ferrosalz erhalten durch Zersetzung einer eiskalten, concentrierten Lösung von NaI mittels concentrierter Schwefelsäure im Ueberschuss; dasselbe geht bei seiner »ausserordentlich leicht erfolgenden Zersetzung» in die freie Säure HI über, von welcher es nicht ganz sicher getrennt zu sein scheint.

Die Untersuchungen der Darstellung von dem Kaliumsalze der zweiten Reihe, KII, mittels kochender Kalilauge geben Pawel das überraschende Resultat, dass dabei Stickoxydul entwickelt wird. Diese sehr interessante Reaktion ist leider in keiner Weise von Pawel bestätigt worden, weder durch Auffangen und Untersuchung des Gases, noch weniger durch Messung des Volumens; die bedeutungsvolle Formel des Ueberganges von der ersten zur zweiten Reihe, von Pawel auf folgende Weise aufgefasst:



$$2\,Fe_4(NO)_7S_3K + 4\,KOH = 3\,Fe_2(NO)_4S_2K_2 + Fe_2O_3 + N_2O + 2\,H_2O,$$

dürfte nur als hypotetisch angesehen werden können.

Grosse Schwierigkeiten stellen sich bei den Versuchen Pawels entgegen, wenn er den Wassergehalt in KII bestimmen will; vier Analysen geben resp. 11.54, 15.57, 17.67 und 15.22 %. Als Mittel der drei letzteren berechnet er 16.15 %, welche Zahl er als höchst wahrscheinlich den richtigen Wassergehalt des Salzes angebend ansieht, »denn die Verbindung verliert, auf 100° in Wasserstoffstrome erhitzt, ebenfalls 16 % Wasser»; letztere Angabe ist leider nicht mit Ziffern bestätigt worden. Bei Reduktion von den bei den Analysen der fünf verschiedenen, mehr oder weniger zersetzten Proben gefundenen Werten ergeben sich Ziffern, aus denen sich die einfachste Formel $Fe(NO)_2SK + 2\,H_2O$ ableiten lässt.

Die Wahrscheinlichkeit dieser einfachen Formel wird bestätigt durch Darstellung der entsprechenden Aethylverbindung aus KII und Jodæthyl im Ueberschuss, löslich in Benzol und daraus krystallisierend; Versuche, die entsprechende Verbindung aus KI darzustellen, sind erfolglos gewesen.

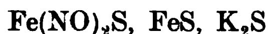
Die Wasserstoffverbindung der zweiten Reihe HII geht nach Pawel beim Kochen unter Schwefelwasserstoff-, Stickstoff- und Stickoxydul-entwickelung — die Angabe ist leider nicht durch Reaktionen von diesen sämtlichen Gasen bestä-

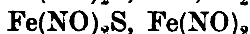
Digitized by Google

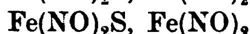
tigt worden — in die Säure HI über. Roussin aber hat durch die analoge Reaktion, indem er NaII mit kochender Schwefelsäure zersetzte, »nitrosulfure de fer» erhalten, welches den Ausgangspunkt der *dritten Reihe* z. B. NaIII, »nitrosulfure de fer et de sodium», rotes Salz, in Aether löslich, bildet; Versuche, die Verbindungen dieser Reihe darzustellen, sind nicht von Pawel erwähnt worden.

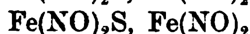
Um die wahrscheinliche Constitution der Nitrososulfide — wie Pawel Roussin's Salze nennt — zu erklären, nimmt er, wie schon vorher, Nitroside von Eisen an, aber nicht wie in der ersten Abhandlung (Seite 6) sowohl Ferro- als Ferrinitroside, auch nicht wie in der zweiten Abhandlung (Seite 7) nur Ferrinitroside $Fe_2(NO)_6$, sondern jetzt — leider ohne die Ursache anzugeben — nur Ferronitroside $Fe(NO)_2$. Das an Schwefel gebundene Eisen ist jetzt nicht wie zuvor teils als FeS_2, teils als FeS anzusehen, sondern überwiegend als $Fe(NO)_2S$ — gleichfalls ohne Motiv. Die Constitution lässt sich auf Grund dieser Annahmen durch folgende Formeln ausdrücken:

Erste Reihe


$Fe(NO)_2S$, FeS, K_2S


$Fe(NO)_2S$, $Fe(NO)_2$


$Fe(NO)_2S$, $Fe(NO)_2$


$Fe(NO)_2S$, $Fe(NO)_2$

Zweite Reihe


$Fe(NO)_2S$, $Fe(NO)_2$, K_2S

Hinsichtlich der Auffassung nach der Valenzlehre bemerkt Pawel: »Man kann die Zusammensetzung dieser Körper auch in der Valenzlehre entlehnten Bildern ausdrücken; aber für compliziertere zumal anorganische Verbindungen empfehlen sich solche, wenn auch dem Auge noch so gefällig gemachte Figuren schon darum nicht, weil sie die Uebersicht erschweren und überdies, was schwer ins Gewicht fällt, unserem Gedächtniss eine entschieden unvollkommenere Unterstützung leisten.»

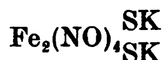
Statt dieser von Pawel bevorzugten Namen und Formeln schlug MICHAELIS[1] die jetzt allgemein angenommenen Benennungen vor, nämlich Eisen-hepta-nitroso-verbindungen für Erste

[1] Grah. Otto Lehrb. d. Ch. 5 Aufl. Abt. 4 S. 728.

Digitized by Google

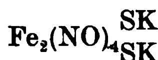
Reihe, Eisen-tetra-nitroso-verbindungen für Zweite Reihe, und fügt in Hinsicht auf die von Pawel vorgeschlagenen Formeln hinzu: »Man kann sich jedoch auf Grund der Valenzlehre eine *bei Weiterem einfachere* Vorstellung von der Constitution dieser Verbindungen bilden. Die Tetranitrosoverbindung leitet sich am einfachsten von dem Schwefeleisenkalium $Fe_2S_2(SK)_2$ ab, in der Weise dass die beiden ganz an Eisen gebundenen Schwefelatome durch (einwertige) Nitrosogruppen ersetzt sind:

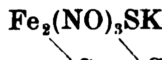


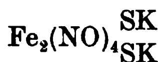


Schwefeleisenkalium. Eisentetranitrososulfosaures Kalium.»

»Die Heptanitrosoverbindungen leiten sich von der Tetranitrosoverbindung dann in der Weise ab, dass in zwei Molecülen derselben zwei SK-Gruppen durch ein Atom Schwefel und eine SK- und eine Nitroso-Gruppe ebenfalls durch Schwefel ersetzt ist:









2 Mol. Tetranitrososalz 1 Mol. Heptanitrososalz.»

Es mag jedoch, wie mir scheint, noch dahingestellt bleiben, ob diese Formeln genügend erklären z. B. den äusserst leichten Uebergang des Tetrasalzes KII zu dem Heptasalz KI schon durch das Kohlendioxyd der Luft und mit Abscheiden von *nur Schwefelwasserstoff*, sowie auch die Leichtigkeit der entgegengesetzten Reaktion, Uebergang des Heptasalzes KI durch Erwärmen mit Kalilange unter geringer Gasentwickelung und Abscheiden von *nur Eisenoxyd* zu dem Tetrasalz KII — zwei Umsetzungen, die durch diese Formeln kaum hinreichend begründet sind.

Es scheint hier angebracht zu sein, einige Worte anzuknüpfen betreffs der

Haltbarkeit der Roussin'schen Salze.

Es ist auffallend, dass Pawel, nach immer neu verbesserten Methoden arbeitend, bis jetzt nach vier Jahren noch nicht zur Darstellung stabiler Verbindungen dieser neuen Art

Digitized by Google

gelangt ist. Man könnte, nach seinen Resultaten zu schliessen, leicht zu der Auffassung geführt werden, dass die Roussin'schen Salze nur lose Verbindungen von geringer Haltbarkeit seien. ROUSSIN selbst hat gefunden, dass »binitrosulfure de fer» in der Luft unveränderlich ist, wenn es aus alkalischer Lösung herauskrystallisiert wird, aus sauerer Lösung aber bald zersetzt wird. PORZCZINSKY gibt an, dass die Krystalle sich an der Luft höchst langsam zersetzen, wenn nämlich dieselben vollkommen rein sind, dass die ursprünglichen Krystallnadeln (NaI) dagegen einer bei weitem schnelleren Zersetzung unterliegen. DEMEL hat gefunden, dass die Krystalle sich bei längerem Stehen an der Luft zersetzen und am besten in Kohlensäureatmosphäre, in zugeschmolzenen Röhren, aufbewahrt werden. Nach meinen ersten Untersuchungen lassen sich die vollkommen reinen und trockenen Krystalle in offener Luft aufbewahren ohne ihren Glanz zu verlieren oder anderweitige Veränderungen zu zeigen. Letztere treten dagegen leicht ein, *wenn bei der Darstellung ein Fehler begangen worden ist.* Die Anwendung von Am_2S_2 beförderte die Haltbarkeit sehr. Die Salze der zweiten Reihe werden in offener Luft zersetzt, offenbar durch das Kohlendioxyd. Das neu entdeckte Salz KI zeigte dagegen in der Luft gar keine Veränderung. Die beiden Verbindungen HI und HII können aber nicht — auch nicht bei sorgfältigster Arbeit — haltbar dargestellt werden; die erstere entwickelt nämlich beständig Stickoxyd, die letztere Schwefelwasserstoff. Zweifelsohne ist es eine Tatsache, dass die freien Säuren unbeständige Verbindungen ausmachen. Hinsichtlich der übrigen Salze beruht die geringere Haltbarkeit meiner Erfahrung nach wesentlich auf ungenügender Reinheit, zufolge fehlerhafter Darstellung. Die von Pawel vorgeschriebene, sehr umständliche Reinigungsmethode ist bei sorgfältiger Arbeit überflüssig; zwei- bis dreimalige Krystallisation genügt, um ein haltbares Präparat zu erzielen. Einen schlagende Beweis hierfür habe ich erst neulich in dem von mir im Jahre 1882 dargestellten Salze KI gesehen: in einer offenen Schale aufbewahrt, nur mit einer Glasscheibe lose bedeckt, war der Glanz der Krystalle nach 22 Jahren noch kaum abgeschwächt. Um den Grad der eventuellen Zersetzung dennoch zu bestimmen, löste ich 1.1467 gr in warmem Wasser auf, filtrierte und brachte die Flüssigkeit zum Krystallisieren, was ohne sichtbare Ausscheidung von

Digitized by Google

Pulver geschah. Im Filtrum erhielt ich 0.0415 gr oder 3.6 % Eisenoxyd; die wohl ausgebildeten Krystalle wogen 1.1037 gr oder 96.3 %. Eine Probe von dem Salze Na I, im Jahre 1877 dargestellt und auf gleiche Weise aufbewahrt, *gibt noch heute* mit KCy eine prachtvolle, violettblaue Farbe.

Nach dieser Sachlage zu schliessen scheint es mir beinahe, als ob die Darstellung so wenig beständiger Salze von Seiten Pawel's kaum musterhaft genannt werden kann; vielleicht dürfte dieser Umstand sowohl die anfangs vorgenommene langwierige Reinigung der Salze, als auch die in der letzten Abhandlung häufig vorkommenden Angaben von zahlreichen Verunreinigungen einigermassen erklären. Besondere Vorsichtsmassregeln, um Oxydation der benutzen Eisensalze oder Schwefelalkalien zu verhüten, werden nicht erwähnt, noch weniger die Anwendung titrierter Lösungen bei der Darstellung; meiner Erfahrung nach sind bei dieser Arbeit ohne derartige Genauigkeit gute Resultate kaum zu erwarten.

Meine fortgesetzten Untersuchungen zielten nun zunächst auf ein genaueres Studium der neu entdeckten Fällung hin. Es kam mir so vor, als ob letztere eine grosse Bedeutung als Muttersubstanz der Roussin'schen Salze besässe, da eine verdünnte Lösung von einfachem Schwefelkalium das Salz KI unmittelbar aus der Fällung herauslöste, unter Zurücklassung von Eisenoxyd und Schwefel. Es war jetzt vor allem nötig, die *Darstellung* so genau festzustellen, dass man für fernere Untersuchungen stets denselben Körper von einheitliger Zusammensetzung erzielen konnte.

Es stellte sich aber heraus, dass die bestimmenden Faktoren für diese Reaktion sehr schwer aufzusuchen und festzustellen waren. Bei möglichst gleicher Arbeit kamen doch sehr verschiedene Resultate zum Vorschein z. B. Gasentwickelung bei der Ausfällung, schlechtes Ausscheiden der Fällung, stark gefärbtes Filtrat, geringe Löslichkeit der Fällung in Schwefelkalium, schlechtes Auskrystallisieren des schwarzen Salzes, starke Verunreinigung durch braune Zersetzungsprodukte u. s. w., Störungen, die die Herstellung einer einheitlichen Verbindung wenig wahrscheinlich machten. Zweifelsohne waren sehr viele Faktoren zugegen, die zu ganz verschiedenen Resultaten führen mussten, sobald nur ein einziger

Digitized by Google

davon eine geringe Veränderung erlitt; eine beständige Wiederholung der Versuche nach jedesmaligem sorgfältigen Ausforschen der Fehler schien mir der einzige Weg zu sein, um schrittweise dem Ziele näher zu kommen. Der Gehalt der Eisenlösung, die Temperatur bei der Sättigung, der Grad der Sättigung mit Stickoxyd, die Aufbewahrung der mit Stickoxyd gesättigten Lösung, die relative Menge von Schwefelalkali, die Konzentration der Lösung von Schwefelalkali, die Art der Vermischung der Lösungen von Eisensalz und Schwefelalkali, die Erwärmung der Mischung bis auf die plötzliche Ausscheidung der Fällung AI — diese Faktoren mussten, ein Jeder für sich, ermittelt und festgestellt werden. Die Arbeit mit lauter titrierten Lösungen erwies sich bald als unumgänglich nötig. Der von mir am meisten benutzte Apparat war folgendermassen angeordnet:

In einem grösseren Kipp'schen Apparate wurde aus Kupfer und Salpetersäure, sp. G. 1.20, Stickoxyd entwickelt, mit zehnprozentiger Natronlauge in zwei Woulffschen Flaschen à 1 Liter gewaschen und dann in eine dreihalsige, mit Eis zu + 3° abgekühlte, Flasche geleitet. Nach Entfernung der Luft wurde eine $^2/_5$ Normale Lösung von Eisenchlorür eingeführt, deren Gehalt unmittelbar zuvor durch Titrieren mit Chamæleon bestimmt worden war. Das Gas wurde in raschem Strome eine Stunde lang eingeleitet, eine Probe der schwarzbraunen Flüssigkeit, mit Hülfe einer 10 ccm-Pipette und einer Saugflasche mit abfliessendem Wasser, herausgenommen und nach Verdünnen bis 250 ccm mit demselben Chamæleon wiederum titriert, zwecks Ermittelung der Sättigung mit Stickoxyd. Beim Titrieren wurde die Flüssigkeit immer heller, je mehr das Stickoxyd oxydiert wurde, dann zeigte sie sich ganz farblos; schliesslich wurde sie zur bestehenden roten Farbe titriert; das im Ueberschuss nötige Chamæleon zeigte den Gehalt von Stickoxyd an. Hieraus wurde die Menge des Schwefelalkalis berechnet; es hatte sich nach mehreren Versuchen gezeigt, dass diese Menge nur von dem Stickoxydgehalte abhängig war, aber nicht von dem Eisengehalte, da die Reaktion es erforderte, dass das Eisen immer in Ueberschuss zugegen sein musste.

Eine grössere Probe wurde dann herausgenommen und in einem abgekühlten Kolben rasch unter die Bürette gebracht; die berechnete Menge dreifach Schwefelkalium K_2S_3, $^2/_5$ Nor-

Digitized by Google

mal, wurde durch ein bis an den Boden des Kolbens gehendes Rohr unter stetigem Umschwenken des Kolbens zugesetzt.

Die dickflüssige, schwarzbraune Masse wurde dann langsam im Wasserbade erwärmt unter stetigem Umrühren, bis zu dem Augenblicke, wo die plötzliche »Ausscheidung» wahrgenommen wurde. Die braune Fällung wurde rasch abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen.

Die *Temperatur der Lösung* musste beim Einleiten des Stickoxydes herabgesetzt werden, um die lose Verbindung des Stickoxyds mit Eisenchlorür einigermassen stabil zu erhalten.

Die *Sättigung mit Stickoxyd* bis zur Entstehung von $2\,FeCl_2 + NO$ machte mir viel Mühe; eine so starke Sättigung erwies sich aber weniger vorteilhaft, da sich dadurch der Gehalt nur noch schwankender zeigte. Eine nur bis zu $4\,FeCl_2 + NO$ gesättigte Lösung erwies sich dagegen als etwas haltbarer.

Die immer noch grosse Zersetzbarkeit dieser Lösung gab lange zu unsicheren Resultaten Veranlassung; nach mehreren vergeblichen Versuchen stellte es sich heraus, dass eine Lösung von Stickoxyd in Eisensalzen schon nach einer Stunde solche Veränderungen erleidet, dass das Resultat mit der gesuchten Fällung immer schlechter wird. Schnelle Arbeit war also geboten.

Die Art *der Einströmung des Schwefelalkalis* gab zu grosser Verschiedenheit der Produkte Anlass; eine innige Mischung mit Hülfe von Einströmung in einem feinen Strahle und unter stetigem Umschwenken des Kolbens schien einigermassen die Bildung der Nebenprodukte, Schwefeleisen und Salz KI (Seite 12), zu verhindern.

Die *Erwärmung* der Mischung musste auf + 35° begrenzt werden, um teilweise Zersetzung zu vermeiden.

Betreffs *der Proportion* der Bestandteile, so wurden, bei einer Sättigung von nur $(4\,FeCl_2 + NO)$, die besten Resultate für die Formel



$$5\,(4\,FeCl_2 + NO) + 3\,K_2S_3$$

erhalten; die Darstellungsmethode erwies sich indessen noch keineswegs als ganz sicher.

Dass es jedoch möglich sei, eine einheitliche Verbindung darzustellen, schien mir daraus hervorzugehen, dass die Fällung

Digitized by Google

zuweilen, nach dem Waschen mit $^1/_{10}$ Normal Schwefelsäure und darnach mit Wasser, noch mehrere Tage lang unveränderlich blieb. Es galt jetzt, die Umstände, unter welchen ein solches Präparat entstanden war, genau festzustellen.

Nach mehreren Versuchen drängte sich die Vermutung auf, dass die Verschiedenheit vielleicht durch die Erwärmung hervorgerufen worden sei. Es zeigte sich nämlich, dass schon *bei gewöhnlicher Temperatur* oder noch besser bei niedrigerer, ein bei weitem beständigeres Präparat dargestellt werden konnte. Durch Abkühlung in Kältemischung bis — 1° wurde es möglich, die Sättigung bis zu $2\,FeCl_2 + NO$ zu erhöhen und diese Lösung bei 0° zu verarbeiten. Eine Verdünnung der Schwefelkaliumlösung bis $^1/_{10}$ Normal zeigte sich als sehr vorteilhaft, um Nebenprodukten zu entgehen.

Durch partielle Ausfällung der mit Stickoxyd gesättigten Eisenlösung, durch erneute Sättigung der zurückbleibenden Flüssigkeit, sowie durch fernere Ausfällung u. s. w. wurde es möglich bis zu 90 % des Eisens auszufällen; dagegen musste die Menge des Schwefelkaliums sich immer nach dem Titrieren richten, ohne allgemein gültig festgestellt werden zu können.

Schliesslich zeigte es sich, dass die Reaktion schon durch Farbe und Form der Fällung hinreichend beurteilt werden konnte, da es ja Hauptsache sein musste, die Fällung ganz rein darzustellen, Nebensache dagegen, ob die Flüssigkeit mehr oder weniger mit dem sekundären Salze KI gemischt war. Durch diese Vereinfachung der Darstellung wurde es möglich immer dasselbe Produkt zu erzielen.

Dadurch war der erste Schritt gethan zu erfolgreichem Studium dieser neuen Verbindung.

1. Neue, unlösliche Verbindung AI.

1. Darstellung.

Von der vorrätigen $^2/_5$ Normalen Lösung von Eisenchlorür, unter Sternöl (Seite 9) aufbewahrt, wurde mit Hülfe eines Hebers 200 ccm in jeden von drei Kolben übergeführt, welch letztere in einer Kältemischung standen. Jeder Kolben war mit einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Einleitungsrohre, einem Ableitungsrohre und einem Einfüllungsrohre versehen und im voraus mit Kohlendioxyd gefüllt. Das gereinigte

Digitized by Google

Stickoxyd aus einem Kipp'schen Apparate (Seite 19) wurde in raschem Strome bei — 1° unter zeitweiligem Umschwenken eingeleitet; nach einer halben Stunde war die Lösung in dem ersten Kolben schon gesättigt. Nun begann man mit dem Einleiten von Stickoxyd in den zweiten Kolben, während man das überschüssige Stickoxyd in dem ersten Kolben durch einen raschen Strom von Kohlendioxyd (über die Fläche der Flüssigkeit hinstreichend) wegführte.

Durch einen Strom von Kohlendioxyd wurde darnach die schwarzbraune Flüssigkeit in einen durch Kältemischung abgekühlten Becher hinausgepresst und dann schnell unter die mit $^1/_{10}$ Normalem Schwefelkalium gefüllte Bürette gestellt. aus der die Flüssigkeit durch ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Rohr auf den Boden des Bechers geleitet wurde. Mit einem Pipettenrohre wurde die Flüssigkeit unterdessen fleissig umgerührt. Nach Zusatz von 200 ccm wurde mit Hülfe dieses Pipettenrohres eine Probe der trüben Flüssigkeit herausgenommen und in einem Uhrglase näher untergesucht. Grosse, kupferbraune Klumpen zeigen die normale Bildung der Fällung AI an. Die Ausfällung mit Schwefelkalium wurde unter erneuerter Probenahme fortgesetzt, bis die ersten Spuren von grauer Farbe und feinkornigem Pulver hervortraten.

Die Fällung setzte sich sehr schnell ab, wodurch die Möglichkeit entstand, die dunkel gefärbte Flüssigkeit grösstenteils schon durch Dekantieren abzuscheiden; der Rest wurde dann schnell abfiltriert und die jetzt dünnere Flüssigkeit in den ersten Kolben zurückgefüllt. Dieser wurde jetzt hinter dem dritten aufgestellt und abermals seine Lösung mit Stickoxyd gesättigt. Als die Lösungen in dem zweiten und dritten Kolben auf gleiche Weise ausgefällt worden waren wie die in dem ersten. wurden alle drei Fällungen mit einander gemischt und rasch mit kaltem Wasser gewaschen.

Nach einer Viertelstunde nahm man eine zweite Ausfällung mit den zurückgebliebenen schwächeren Lösungen vor; dadurch erhielt man etwas weniger von derselben braunen Masse. Auf dieselbe Weise setzte man fort, bis nach der vierten partiellen Ausfällung das schwarze, feinkörnige Pulver von Schwefeleisen zum Vorschein kam. Diese letzten Fällungen wurden durch Schwefelsäure, $^1/_{10}$ Normal, von etwaigen Spuren von Schwefeleisen gereinigt; die dadurch unvermeidliche Verunreinigung der Fällung durch Schwefel (von K_2S_3 statt K_2S) konnte

Digitized by Google

dabei für sehr unbedeutend angesehen werden, da das Erscheinen des schwarzen feinkörnigen Schwefeleisens sehr scharf gekennzeichnet wurde. Ein Versuch, *einfaches* Schwefelkalium bei dieser Ausfällung zu benutzen, gab ein sehr schlechtes Resultat. Es hat sich also herausgestellt, dass bei dieser Reaktion, wie bei meiner ersten Darstellung des Roussin'schen Salzes[1], die höhere Schwefelverbindung, K_2S_2 oder K_2S_3, am vorteilhaftesten ist, vielleicht darum, weil durch dem inneren Bau dieser Verbindung die Reaktion erleichtert wird.

Wie aus den benutzten Mengen hervorging, veränderte sich das Verhältnis des Schwefelkaliums zu Eisen bei dieser Methode, AI ohne Erwärmung darzustellen. Dasselbe näherte sich nämlich der Formel



$$4\ (2\ FeCl_2 + NO) + 3\ K_2S_3.$$

Die grosse Verdünnung bei den letzten Ausfällungen war für das volle Ausnutzen des Eisens wahrscheinlich hinderlich. Es stellte sich nämlich nach zahlreichen Versuchen heraus, dass es unmöglich war, bei dieser Reaktion den ganzen Eisengehalt auszufällen.

Durch Bestimmung des Eisengehaltes der zurückbleibenden Lösung sowie des Gewichtes der Fällung AI, luftgetrocknet, war es möglich, den Eisengehalt der letzteren annähernd zu berechnen und dadurch die Regelmässigkeit der Reaktion einigermassen zu beurteilen. Es ergab sich bei der Anwendung von 100 ccm Eisenlösung:

AI gefunden	Fe zurück	Fe in AI	Fe %
1,305 gr.	0,7150	0,4050	31,0
1,355	0,7075	0,4125	30,5
1,390	0,7020	0,4180	30,1
1,395	0,7298	0,3902	28,0
1,367	0,7445	0,3755	27,5
		im Mittel	29,4 %

2. Eigenschaften und Umsetzungen der Fällung AI.

Die mit kaltem Wasser gewaschene Fällung kann, in feuchtem Zustande, 24 Stunden ohne Veränderung aufbewahrt werden; sie zieht sich dabei zusammen zu einer käseartigen

[1] Acta Univ. Lundensis 1866, »Om Nitrosvafveljärnföreningarne«.

Digitized by Google

Masse, einem zusammenhängenden Kuchen von graubrauner Farbe; gefroren lässt sich dieser unbegrenzt lange ohne Veränderung aufbewahren. Bei gewöhnlicher Temperatur fängt die Fällung an, durch Oxydation an der Oberfläche gelb zu werden; durch die allmählich fortschreitende Zersetzung geht sie in eine gelbbraune Masse von Eisenoxyd und Schwefel über.

Um ein haltbares Präparat darzustellen, erwies es sich als am vorteilhaftesten, die gewaschene Fällung auf dem Filter dünn auszubreiten; dieselbe trocknete dann nach einigen Tagen zu harten Klumpen ein, welche einen schaligen Bruch und rotbraune Farbe hatten und sich nur mit einiger Mühe zu einem braunschwarzen Pulver zerreiben liessen. In dieser Gestalt war die Verbindung ziemlich haltbar; eine Probe derselben gab nach drei Jahren mit Cyankalium eine intensive violettblaue Farbe.

Da Ursache genug vorhanden war, eine Beimischung von Schwefel zu vermuten, wollte ich durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff die Fällung reinigen; dabei löste sich aber alles, eine rotbraune Flüssigkeit erzeugend, die bei Abdampfung nur eintrocknete, ohne Krystalle zu bilden. Dass dabei keine chemische Verbindung entstand, schien mir daraus hervorzugehen, dass eine gewogene Menge von AI nach dem Lösen in Schwefelkohlenstoff und freiwilliger Verdampfung keine Gewichtsverschiedenheit aufwies.

Die frisch gefällte Verbindung AI gibt mit den gewöhnligen Reagenzien nachfolgende Reaktionen:

Wasser, kaltes: unlöslich, bei längerem Kochen ein wenig löslich.
Alkohol: unlöslich, *Aether:* unlöslich.
Verdünnte Säuren ($^1/_{10}$ N.): unlöslich.
Kalilauge: erstens gelbrote Lösung unter Zurücklassung einer gelben Masse von Fe_2O_3 und S; die Lösung wird nachher dunkler, zuletzt braun und ergibt beim Abdampfen schwarze Krystalle von KI.
Natronlauge: ebenso, zuletzt Nadeln von NaI.
Ammoniak: desgleichen, zuletzt Krystalle von AmI.
Schwefelkalium, K_2S, verdünnt: braune Lösung, die gänzlich zu Krystallen von KI übergeht; der unlösliche Rest, gelb, enthält Fe_2O_3 und S.
Schwefelnatrium: ebenso, Krystalle von NaI.
Schwefelammon: ebenso, Krystalle von AmI.

Digitized by Google

Kaliumkarbonat: Gasentwickelung, gelbrote Lösung, zuletzt schwarzbraun, beim Abdampfen Krystalle von KI.

Cyankalium: Violettblaue Farbe und partielle Lösung.

Es ist also bewiesen, dass Roussin's Salz auch durch Vermittelung dieser neuen unlöslichen Verbindung entstehen kann.

Nunmehr war es an der Zeit, auch den oben (Seite 10) erwähnten, unlöslichen Körper KIA mit in den Kreis der Untersuchung hineinzuziehen. Eine nähere Prüfung ergab, dass er nicht nur mit Cyankalium eine violettblaue Farbe erzeugte, sondern auch mit Schwefelalkalien schwarzbraune Lösungen bildete, aus welchen schwarze Krystalle der ersten Gruppe erhalten werden konnten. Die Verwandtschaft mit AI war unverkennbar; da aber KIA nicht mit Hülfe von Stickoxyd sondern durch Alkalinitrit dargestellt wurde, und zwar als ein *Zwischenprodukt* bei der gewöhnlichen Darstellung der Salze der ersten Reihe, so ergab sich der Gedanke, nachzusehen, ob vielleicht durch ein näheres Studium dieses Zwischenprodukts eine Möglichkeit zu gewinnen sei, in den inneren Gang der Bildungsreaktion der ersten Reihe eindringen zu können.

---

2. Neue, unlösliche Verbindung KIA.

1. Darstellung.

Schon beim Mischen einer Lösung von Eisenchlorür mit den Lösungen von Kaliumnitrit und dreifachem Schwefelkalium wird diese Verbindung in geringer Menge gebildet: denn es ergibt sich, dass wenn man die schwarze Fällung von Schwefeleisen (und S) mit $^1/_{10}$ Normaler Schwefelsäure behandelt, sie nicht vollständig gelöst wird, sondern ein feines, schwarzgraues Pulver zurücklässt, welches mit Cyankalium eine deutliche Nitroprussidreaktion durch violettblaue Farbe anzeigt. Hierdurch ist es also bewiesen, dass eine Verbindung, die unzweifelhaft zu den Roussin'schen Salzen gehört, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur *ohne Erwärmung* bilden kann.

Bei dem Versuche, durch gelinde Erwärmung die Bildung dieser unlöslichen Fällung zu beschleunigen, kam eine starke

Digitized by Google

Entwickelung von nitrösen Gasen zum Vorschein, zweifelsohne durch Ueberschuss von Eisen hervorgerufen, doch nicht allein, denn es zeigte sich bald, dass ein derartiger Ueberschuss nur bei gleichzeitigem Ueberschuss von Nitrit zur Gasentwickelung Anlass gab. Diese Erscheinung wird also nur durch die Entstehung von *Ferronitrit* verursacht, welches bekanntlich sehr leicht zersetzt wird, besonders beim Erwärmen. Es verhält sich also nicht, wie Pawel angibt, dass schon durch einen Ueberschuss von Eisensalzen allein eine solche zerstörende Einwirkung eintritt, denn bei zahlreichen Versuchen habe ich Eisensalze in grossem Ueberschuss oft angewendet, ohne zerstörende Einwirkung zu beobachten. Nur der gleichzeitige Ueberschuss von Ferrosalz *und* Alkalinitrit verursacht, dass zuweilen die schon gewonnene Verbindung ganz und gar zerstört wird unter reichlicher Gasentwickelung und Hinterlassen eines gelbbraunen Pulvers, überwiegend Eisenoxyd.

Durch diese Beobachtung wurde meine Aufmerksamkeit auf die Bedeutung dieses Ferronitrits für die Reaktion gelenkt. Die Bildung des Kaliumsalzes KI konnte vielleicht so aufgefasst werden, dass zuerst aus Ferrochlorür und Schwefelkalium das Schwefeleisen entsteht, dass sodann dieses durch das gleichzeitig gebildete Ferronitrit zu dem neuen unlöslichen Körper KIA übergeführt wird und dass letzterer durch weiteres Einwirken des Ferronitrits bei höherer Temperatur endlich partiell zu KI transformiert wird. Die Umsetzung konnte vielleicht durch das Symbol FeS $\longrightarrow$ KIA $\longrightarrow$ KI ausgedrückt werden.

Um ein wenig näher auf diese Frage einzugehen, stellte ich einen Versuch mit eqvivalenten Mengen von Eisenchlorür und Schwefelkalium an, und zwar so, dass eine Probe der Flüssigkeit weder Eisen noch Schwefel anzeigte, setzte dann reichlich Kaliumnitrit hinzu und erwärmte die Mischung nach und nach. Bei $+ 80°$ war keine lösende Einwirkung auf das Schwefeleisen zu erkennen, die Flüssigkeit blieb ganz farblos. Nach 10 Minuten langem Kochen kam eine schwache, grünliche Farbe zum Vorschein, nach 15 Minuten wurde eine Probe abfiltriert und deutete durch eine schwache grüne Farbe auf geringe Spuren der Entstehung von KI hin. Jetzt wurde nur 1 ccm Eisenchlorür zugesetzt; augenblicklich war alles verändert, die Flüssigkeit wurde schwarzbraun durch partielles

Digitized by Google

Lösen des Schwefeleisens, und eine abfiltrierte Probe ergab deutliche Krystalle des Kaliumsalzes KI.

Für die oben vorgeschlagene Auffassung des Ganges der Reaktion war also durch diesen Versuch eine Stütze gewonnen. Um Salze der ersten Reihe darzustellen ist es erforderlich, dass von sowohl dem Eisensalze wie auch von dem Alkalinitrit ein solcher Ueberschuss vorhanden ist, dass eine hinreichende Menge des Ferronitrits entstehen kann, um das zu Anfang gebildete Schwefeleisen zu KIA und darnach zu KI überführen zu können. Die grosse Bedeutung sowohl des Ferronitrits wie auch dieses Zwischenproduktes KIA für die Deutung des Reaktionsverlaufes liegt offen zu Tage.

Durch diese Reaktion den Körper KIA allein darzustellen ist bis jetzt — trotz sehr vieler und mannigfach variierter Versuche — noch nicht gelungen; immer wird dabei auch KI gebildet. Am besten ist die Darstellung wie folgt auszuführen:

In einem kleinen Kolben werden genau abgemessene Mengen von Eisenchlorür und Kaliumnitrit mit einander gemischt und genau beobachtet. Die Mischung wird durch Umsetzung des Ferronitrits gelbbraun, braun und sodann schwarzbraun. In dem Augenblicke, wo die Entwickelung von nitrösen Dämpfen durch Jodstärkepapier zu erkennen ist (gewöhnlich nur 1 Minute lang) wird eine genau abgemessene Lösung von dreifachem Schwefelkalium zugesetzt und der Kolben stark geschüttelt. Es bildet sich dann eine schwarze Fällung und eine braune Lösung. Die Proportionen sind:



$$9\,FeCl_2 + 7\,KNO_2 + 5\,K_2S_3.$$

In einem lebhaft kochendem Wasserbade wird der Kolben mit eingesetztem Thermometer eingesenkt, und zwar unter beständigem Umschwenken. Die Erwärmung darf nur 1 Minute lang dauern, dabei steigt die Temperatur gewöhnlich bis zu + 85°; dann wird KIA durch Filtrieren rasch von der schwarzbraunen Lösung von KI getrennt.

2. Eigenschaften und Umsetzungen der Fällung KIA.

Die Verschiedenheit der Eigenschaften dieser beiden neuen Körper, AI und KIA — Produkte von sehr verschiedener Darstellung — tritt nur sehr wenig hervor. Frisch gefällt ist KIA graugrün, kaum an braun erinnernd, getrocknet geht

Digitized by Google

diese Verbindung wie AI in harte, schwarzbraune Klumpen über, die bei Aufbewahrung keine Veränderung andeuten.

Wasser, kaltes: unlöslich; kochendes löst ein wenig und zwar mit braungelber Farbe; Lackmusreaktion neutral.

Verdünnte Säuren: keine Gasentwickelung, beim Kochen nitröse Gase.

Kalilauge, kochend: partielle Lösung mit gelbroter Farbe. beim Abdampfen rote Krystalle von KII.

Schwefelkalium, verdünnt: löst beim Erwärmen zu schwarzbrauner Flüssigkeit, die beim Abdampfen schwerlösliche. schwarze Krystalle von KI liefert.

Schwefelnatrium: löst ohne Erwärmung und gibt leicht lösliche Krystalle von NaI.

Schwefelammonium: löst nur beim Erwärmen und gibt schwerlösliche Krystalle von AmI.

Die Bestandteile der Fällung KIA sind nur Eisen, Schwefel. Stickstoff und Sauerstoff.

Ob es wirklich möglich ist, ein Zwischenprodukt als einheitliche Verbindung darzustellen, kann nur durch fernere Untersuchung festgestellt werden. Die Bedeutung dieses Körpers zur Erklärung der Bildung das Roussin'schen Salzes darf indessen trotzdem nicht übersehen werden.

---

3. Neue, unlösliche Verbindung KIB.

Alle Versuche, die Verbindung KIA ebenso wie AI zu isolieren, d. h. diese Fällung ohne Beimischung von KI darzustellen, waren bisher erfolglos geblieben. Aus erneuerten, vielfach variierten Versuchen ging es endlich hervor, dass es möglich ist, ohne Erwärmung, aber durch sehr sorgfältiges Regulieren des Zusatzes des Schwefelalkalis die Bildung von KI ganz auszuschliessen. Das dadurch gewonnene, unlösliche Produkt, dessen Identität mit KIA nicht im voraus zu bestimmen ist, möchte ich als KIB bezeichnen.

1. Darstellung.

In einem Kolben von 300 ccm werden 100 ccm $^2/_5$ Normal Eisenchlorür einlaufen gelassen; man lässt dann 39 ccm

Digitized by Google

$^2/_5$ Normal Kaliumnitrit einströmen und notiert genau den Zeitpunkt des Anfangs. Nach $1\,^1/_2$ Minute (nicht mehr) lässt man aus einer dritten Bürette 128 ccm dreifach Schwefelkalium, $^1/_{10}$ Normal, einströmen, anfangs rasch, dann langsamer, aber immer mit Umschwenken des Kolbens. Zuletzt wird aus einer vierten Bürette 30 ccm dreifach Schwefelkalium, $^1/_{20}$ Normal, zugelassen, noch einigemal umgeschwenkt und die dunkle Fällung von der farblosen Flüssigkeit rasch abfiltriert.

Die nötigen Mengen nähern sich am meisten der Formel



$$10\,K_2S_3 + 28\,FeCl_2 + 22\,KNO_2$$

oder als Schwefeleisen berechnet:



$$10\,FeS + 11\,Fe(NO_2)_2 + 7\,FeCl_2.$$

Da diese Reaktion wesentlich von dem leicht zerzetzlichen Ferronitrit abhängt, so ist die Zeit der Einwirkung des Kaliumnitrits auf das Eisensalz von der grössten Bedeutung. Bei weniger als 1 Minute wird die Fällung schwarz, lästig zu filtrieren, offenbar ein unvollständiges Stadium der Reaktion, welche nur durch Erwärmung zum Weitergehen gebracht werden kann; hierbei wird jedoch nicht nur KIA, sondern auch KI gebildet. Bei länger als $1\,^1/_2$ Minute wird die Fällung heller braun und enthält dann weit weniger von der Stickoxydverbindung. Der Zusatz des Schwefelkaliums muss am Schlusse nur langsam und mit einer schwächeren Lösung unter emsigem Umschütteln vollendet werden, um die wahrscheinlich nur sekundäre Bildung von KI zu verhindern.

Diese Bildung des Salzes KI erschien anfangs als wesentlich, so dass auch hier, wie bei der Darstellung von KIA immer zwei Produkte zum Vorschein kommen mussten. Dass es sich aber nicht so verhält, geht aus folgenden Versuchen hervor:

Zu einer Mischung von 10 ccm Eisenchlorür, $^2/_5$ Normal, mit 3.9 ccm Kaliumnitrit, $^2/_5$ Normal, wurde nach $1\,^1/_2$ Minute erstens 12.8 ccm Schwefelkalium, $^1/_{10}$ Normal, und dann langsam unter Umschütteln die übrige Menge des Schwefelkaliums 3 ccm als nur $^1/_{20}$ Normaler Lösung zugesetzt. Das Filtrat war nur schwach gelbbraun, also keine nennenswerte Menge von KI enthaltend.

Digitized by Google

Der Versuch wurde wiederholt, nur mit dem Unterschied, dass die ganze Menge Schwefelkalium 14.3 ccm als $^1/_{10}$ Normaler Lösung zugesetzt wurde und noch dazu 1.5 ccm Wasser, um die Konzentration beizubehalten. Die Flüssigkeit war jetzt dunkel durch KI, dessen Bildung durch die koncentration des letzten Anteils des Schwefelkaliums verursacht worden war.

Ein dritter Versuch auf gleiche Weise wie der zweite angestellt, wobei aber die Mischung 1 Minute stillstehen musste und kein beständiges Umschwenken stattfand, gab eine noch dunklere Flüssigkeit, da die Möglichkeit zum Nachwirken des Schwefelkaliums auf die schon gebildete Fällung in diesem Falle noch grösser war.

Es ist also möglich — obschon nicht leicht — die Darstellung von sowohl AI als KIB auf solche Weise zu regulieren, dass kein Salz KI gleichzeitig gebildet wird.

Um die Fällung von möglicherweise mitgefälltem Schwefeleisen zu reinigen, wusch ich sie mit Schwefelsäure, $^1/_{10}$ Normal, von welcher die Verbindung nicht angegriffen wurde, eine Beständigkeit, die als eine Hindeutung auf den Charakter einer einheitlichen Verbindung aufgefasst werden darf.

2. Eigenschaften und Umsetzungen.

Frisch ausgefällt graubraun, körnig, lose zusammenhängend, getrocknet braunschwarze Klumpen.

Wasser, kaltes: unlöslich, kochendes löst sehr wenig.

Säuren, verdünnte: schwache Entwickelung von nitrösen Gasen, beim Kochen stärkere; dadurch gelbe Lösung mit Hinterlassen von Schwefel.

Kalilauge, kochend: prachtvolle, gelbrote Lösung mit Hinterlassen von Eisenoxyd; die Lösung gibt beim Abdampfen rote Krystalle von KII.

Schwefelkalium, verdünnt: braune Lösung, die schwarze Krystalle von KI bildet.

Cyankalium: violettblaue Farbe.

Die Bestandteile sind nur Eisen, Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff.

Da also die eigentliche Hauptreaktion, durch welche das Roussin'sche Salz mit Hülfe von Nitrit dargestellt wird, in

Digitized by Google

hohem Grade von der Bildung des Ferronitrits und dessen von sich selbst erfolgender Zerzetzung, wodurch Stickoxyd in statu nascendi auf das Schwefeleisen einwirken kann, abhängt, so lag die Gedanke nahe, diese Zersetzung *durch Zusatz von Säure* zu unterstützen und zu regulieren. Ein Versuch mit nur einigen Tropfen Salzsäure zeigte eine sehr kräftige Einwirkung; die saure Reaktion wurde weder durch Zusatz von Schwefelkalium noch von Kaliumnitrit weggenommen; daraus ging als wahrscheinlich hervor, dass diese beiden Körper sich immerfort umsetzten infolge einer durch das Freiwerden von Stickoxyd eingeleiteten Reaktion.

Ein neues Feld hat sich damit geöffnet für die Untersuchung der Bildung dieser Verbindungen bei Zusatz von Säure. Bei der Bearbeitung dieses Feldes habe ich nicht nur eine neue, bisher unbekannte, unlösliche Verbindung, zweifelsohne mit den drei vorhergenannten analog, gewonnen, sondern auch nach langer Arbeit eine Methode gefunden, um z. B. das Salz KI bei gewöhnlicher Temperatur, ohne jegliche Erwärmung darstellen zu können.

Zwar sind diese Arbeitsmethoden sehr beschwerlich und nur durch Anwendung titrierter Lösungen ausführbar, also von keiner praktischen Bedeutung zur Darstellung der Roussinschen Salze, aber ihr grosser Wert für weiteres Eindringen in die Konstitution ist einleuchtend.

Ueber die neue Methode, KI bei gewöhnlicher Temperatur darzustellen, werde ich demnächst berichten; hier nur einige Worte von der vierten unlöslichen Verbindung, welche ich bis auf weiteres BI nennen will.

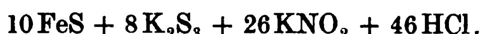
4. Neue, unlösliche Verbindung BI.

1. Darstellung.

Aus einer Bürette mit Eisenchlorür, $^2/_5$ Normal, wird in einen Kolben, der vorher mit Kohlendioxyd gefüllt ist, 5 ccm abgemessen, dazu 2.5 ccm Salzsäure, Normal, gegeben und nach Umschwenken schnell 6.5 ccm Kaliumnitrit, $^2/_5$ Normal, aus einer dritten Bürette hinzugenommen. Zu der schwarzbraunen Flüssigkeit wird jetzt 15 ccm dreifach Schwefel-

Digitized by Google

kalium, $^1/_{10}$ Normal, aus einer vierten Bürette durch schnelle Tropfen zugesetzt, dann 2 ccm der Salzsäure und wiederum 10 ccm Schwefelkalium, zuletzt 0.5 ccm Salzsäure (zusammen also 5 ccm) und 5.7 ccm Schwefelkalium hinzugefügt. Der durch solche successive Ausfällung gewonnene schwarzbraune Körper wird gleich abfiltriert. Die Reaktion näherte sich am meisten der Formel:



$$10\,FeS + 8\,K_2S_3 + 26\,KNO_2 + 46\,HCl.$$

2. Eigenschaften und Umsetzungen.

Diese erinnern sehr an den Körper AI in Bezug auf äussere Gestalt und Farbe, Verhalten zu Cyankalium, Alkalihydraten und besonders zu den Schwefelalkalien, wodurch sämtliche Salze KI, NaI, AmI u. s. w. dargestellt werden können.

Im Jahre 1892 erschien eine Abhandlung »*Studien über Roussin's Salz*» von L. MARCHLEWSKI und I. SACHS[1]. Sie wird mit der Bemerkung eingeleitet, dass diese Verbindung schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen ist, dass aber die Natur der Verbindung dennoch nicht vollkommen aufgeklärt ist; dass die Beobachtungen der Forscher in manchen Punkten übereinstimmen, »in sehr vielen dagegen ganz ausserordentlich differieren». Die Untersuchungen PAWELS machen es wahrscheinlich, dass die Differenzen auf der Art der Darstellung beruhen, »und von der Richtigkeit dieser Vermutung kann man sich übrigens leicht überzeugen, wenn man die wichtigen und interessanten Abhandlungen Pawels liest, denn sie beweisen, dass selbst der in diesem Falle kritisierende Forscher ebenfalls zu Resultaten gelangte, die keineswegs übereinstimmend genannt werden können». Nach Vergleich der Verschiedenheiten in den Darstellungen Pawels. nämlich der von 1879 und der dadurch gewonnenen Formel $Fe_7S_5(NO)_{12}K_2 + 2\,H_2O$ sowie der letzten vom Jahre 1882 und der daselbst gegebenen Formel $Fe_4(NO)_7S_3K + H_2O$, erschien es für die beiden Forscher, als ob »dieser Thatsachenbestand es wünschenswert mache, das Studium des Roussin'schen Salzes wieder aufzunehmen».

[1] Zeitschrift für Anorg. Chemie 2, 175.

Digitized by Google

Anfänglich gehen sie auf die Vermutungen Pawels über die Ursache der grossen Abweichungen ein und sehen es als wichtig an, dieselben an der Hand direkter Experimente zu prüfen; dann wollen sie erforschen, ob die zuletzt von Pawel mitgeteilte Zusammensetzung wirklich einem einheitlichen Körper entspricht, »um so eine sichere Grundlage für spätere Studien über die Konstitution dieser merkwürdigen Verbindung zu gewinnen». Die von Pawel vorgeschlagenen Konstitutionsformeln (Seite 15) scheinen ihnen also nicht zufriedenstellend zu sein.

Die Frage über die Einheitlichkeit des von Pawel dargestellten Salzes glauben Sie bejahend beantworten zu können, da die Analyse des durch dreimaliges Umkrystallisieren gereinigten Salzes Werte ergab, welche genau mit der Formel $Fe_4(NO)_7S_3K$ übereinstimmen. Um entscheiden zu können, ob die Körper von Roussin, Porzczinsky, Rosenberg und Pawel identisch sind oder ob sie verschiedene chemische Individuen darstellen, führen sie Roussin's Salz, nach seiner eigenen Methode dargestellt, in das sehr schwer lösliche Thalliumsalz über und erhalten Werte, welche sehr gut mit der Formel $Fe_4(NO)_7S_3Tl + H_2O$ zusammenfallen. Daraus sehen sie es als ersichtlich an, »dass in der That das von Roussin erhaltene Salz kein reiner Körper war, und dass derselbe, nachdem er Reinigungsoperationen unterworfen war, die Zusammensetzung eines eisenheptanitrososulfosauren Salzes besitzt».

Die Darstellung und Analyse eines Thalliumsalzes aus einer nach meiner Methode dargestellten Salzes ergibt auch zufriedenstellende Werte; damit ist es erwiesen »dass die von Roussin und Rosenberg dargestellten Verbindungen wirklich Derivate des eisenheptanitrososulfosauren Kaliums sind, nur stellten sie keine einheitlichen Körper dar». Die Salze Porzczinskys und Demels werden nicht geprüft.

Zwei Bestimmungen der Erhöhung des Siedepunkts einer Aetherlösung geben als Mittel das Molekulargewicht 570.9 statt 573 an, wodurch die Molekulargrösse festgestellt ist. Die von den beiden Forschern versprochenen ferneren Versuche über die elektrische Leitungsfähigkeit und die Zersetzungsweise des Salzes sind noch nicht veröffentlicht worden; vielleicht ist darin eine Andeutung der Schwierigkeiten zu sehen, die bei einer Arbeit mit diesen eigentümlichen Körpern nicht leicht zu vermeiden sind.

Digitized by Google

In einer Abhandlung »*Weitere Mitteilungen über Nitrosoverbindungen des Eisens*» von K. A. HOFMANN und O. F. WIEDE [1] wurde die Frage von den Roussin'schen Salzen wiederum aufgenommen und beleuchtet. Beim Studium einiger Salze der von diesen Forschern neu entdeckten Dinitrosoeisenthiosulfosäure $Fe(NO)_2S_2O_3H$ finden sie, dass diese Salze schon beim Kochen der Wasserlösung, unter Entwickelung von Schwefeldioxyd in die weit stabileren Salze der Heptanitrososulfosäure übergehen. Sie stellen zwei neue Salze dieser Säure dar, das Rubidiumsalz $Fe_4(NO)_7S_3Rb + H_2O$ und das sehr schwerlösliche Cæsiumsalz. Ausserdem teilen sie einige neue Methoden mit für die Darstellung des Ammoniumsalzes der Heptanitrososulfosäure, das ursprüngliche »Roussin's Salz»:

1:o Man leitet zu in Wasser suspendiertem, frisch gefällten Ferrosulfid c:a 10 Stunden Stickoxyd ein; bei dieser Reaktion hat sich das Ammoniak durch teilweise Reduktion des Stickoxydes durch Ferrosulfid gebildet.

2:o Lässt man Stickoxyd durch ein Gemenge von Ferrohydroxyd und Schwefelkohlenstoff, das mit Ammoniak gesättigt ist, hindurchgehen, so kann man nach 8 Stunden das Salz durch Alkohol ausziehen.

3:o Lässt man Stickoxyd auf Ferrohydroxyd bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff ohne Ammoniak einwirken, so erhält man ebenfalls das Ammoniumsalz der Eisenheptanitrososulfosäure.

Nach derselbe Methode stellen die Forscher das Aethylsalz der zweiten Reihe dar mit Aethylmerkaptan, sowie auch das Phenylsalz mit Thiophenol.

Schlussfolgerungen aus diesen interessanten Beziehungen, um dadurch einen Beitrag zur Lösung der Rätsel des Roussin'schen Salzes zu gewinnen, haben sie noch nicht gezogen.

Die letzte Veröffentlichung neuerer Untersuchungen des Roussin'schen Salzes »*Sur les nitrosulfures de fer*», Note de C. MARIE et R. MARQUIS [2] hat die Frage eher in Verwickelung gebracht als erklärt. Die Verfasser stellen das Roussin'sche Salz dar durch Vermischen von Natriumnitrit, Schwefelnatrium und Ferrosulfat, ganz neutral reagierend, und finden

[1] Zeitschrift für Anorg. Chemie, 9, 295 (1895).
[2] Comptes Rendus CXXII N:o 3 (1896), 137.

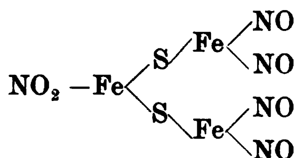
Digitized by Google

noch keine Reaktion der Mischung wahrnehmbar. Als sie aber nur einen Tropfen Säure zusetzen, wird die Bildung von Roussin'schem Salze gleich sichtbar. Daraus schliessen sie, dass die Gegenwart einer Säure nötig sei, um das Stickoxyd frei zu machen und die Reaktion einzuleiten, welche jedoch bei zuviel Säure leicht in volle Zersetzung übergehen kann.

Um sich vor dieser Zersetzung zu schützen, benützen sie nur Kohlensäure. Sie leiten dieselbe mehrere Stunden lang durch ein im Wasserbade erwärmtes Gemisch von 1 Teil Schwefeleisen, frisch gefällt, und 3 Teilen Natriumnitrit so lange, bis das Schwefeleisen in Lösung gegangen ist, und erhalten eine schwarze Flüssigkeit, die schwarze Krystalle ergibt, löslich wie Roussins Salz in Wasser, Alkohol, Aether u. s. w.

Die Analyse führt zur Formel $Fe_3S_2N_5O_6 + 1^1/_2 H_2O$, welche sie als der Formel von Rosenberg $Fe_6S_5(NO)_{10} + 4 H_2O$ sehr nahe stehend bezeichnen. Das Salz wird doch sehr leicht von sich selbst in der Luft, unter Abgabe von roten Dämpfen, zersetzt, was die Reinheit desselben ein wenig als zweifelhaft hinstellt.

Die Konstitution dieses als Roussins Salz aufgefassten Körpers scheint ihnen durch die Formel



am besten ausgedrückt werden zu können und einem Nitrit zu entsprechen.

Meine Arbeiten in der letzten Zeit drehen sich wesentlich um eine fünfte unlösliche Verbindung, die schon von Roussin dargestellt und von ihm als »Nitrosulfure de fer» bezeichnet worden ist, aber von keinem der bisherigen Forscher wiedergefunden worden ist mit solchen Eigenschaften, wie sie von ihm angegeben worden sind. Diese Fällung sollte nach Roussin eine Muttersubstanz der Salze der dritten Reihe sein, rote, *in Aether lösliche* und dadurch von den roten Salzen der zweiten Reihe, die in Aether unlöslich sind, scharf getrennte Verbindungen. Meine vielfach variierten Versuche, diese Fällung

Digitized by Google

in Schwefelalkalien zu roten, später in Aether löslichen Verbindungen zu lösen, sind bisher ohne Erfolg geblieben; es werden nur rote Salze der zweite Reihe gebildet, sowie auch Salze der ersten Reihe. Durch Vergleichung der Reaktionen dieser fünf sehr analogen Fällungen wird es wohl möglich werden, einiges Licht hierüber zu verbreiten.

Ich behalte mir nun die fernere Untersuchung dieser vier neuen Verbindungen, besonders aber ihre Beziehungen zu den Roussin'schen Salzen, noch weiter vor und werde binnen kurzem in einer dritten Serie weitere Mitteilungen darüber machen.



Tryckt den 4 mars 1905.

Upsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 2.

Radium i Sverige.

Af

JOHN LANDIN.

Meddelad den 14 december 1904 af A. E. Törnebohm och O. Pettersson.

Radium påvisades såsom bekant af dess upptäckare uti det uranhaltiga mineralet pechblende (från Joachimsthal i Böhmen) och har sedermera uti alla fall, då dess närvaro med säkerhet konstaterats, förekommit tillsammans med uran. Vid sökandet efter radium uti svenska råmateriel borde sålunda uppmärksamheten först riktas på uranhaltiga sådana.

De kända förekomsterna häraf äro ej vidare rikliga. Själfva mineralet pechblende har såsom sällsynthet anträffats på en pegmatitgång å Digelskär utanför Öregrund[1], och ett kolhaltigt pechblendeliknande mineral jämte uranockra till mindre mängd uti Skrickerums grufva i Småland[2]. Omkring år 1890 påvisade A. E. Nordenskiöld uran uti askan af s. k. kolm, hvaröfver en fullständig analys återfinnes uti Öfversikten af K. Vet. Akad. förh. år 1901 n:r 30, och äfven sedermera, enligt redogörelse i samma årgång af Öfversikten n:r 31, uti askan af antracit- eller asfaltliknande mineral från några svenska grufvor samt sannolikt uti bergbeck från ett kvartsbrott på Kolmården[3]. År 1868 fann F. L. Ekman[4] uran uti askan af ett bituminöst materiel, som han benämnde huminit, från Nullaberg i Värmland, hvilken förekomst närmare

[1] F. Svenonius, Geol. fören. förh. VI, 207.
[2] Geol. fören. förh. XX, 306, Sv. kem. tidskr. XVI, 9.
[3] Geol. fören. förh. XIV, 146.
[4] Öfversikt af K. Vet. Akad. förh. 1868 n:r 2.

Digitized by Google

undersökts och beskrifvits af A. E. TÖRNEBOHM[1]. Dessutom förefinnes uran intill en halt af några procent uti en del sällsyntare mineral såsom yttrotantalit, fergusonit, hjelmit etc.

Af alla dessa material är kolm det i afseende på den tillgängliga mängden ojämförligt viktigaste. Dess egentliga förekomst är uti alunskiffer på mellersta Billingen (i motsvarande lager på andra ställen såsom Kinnekulle, Öland m. fl. är den ej anträffad), och torde åtminstone ett tiotal ton däraf kunna årligen erhållas från den vid Carlsro invid Sköfde brutna alunskiffern. Aska af kolm från Carlsro var äfven det första material, som togs i arbete vid de undersökningar angående förekomst af radium i Sverige, jag under innevarande år anställt.

Kolmen, hvilken som bekant bildar linsformiga partier uti alunskiffern (ungefär som orstensbollarna), är till mycket högre grad bituminös, brunsvart till sotsvart, af matt glans, mussligt brott och tät struktur. Askan är gråaktigt till ljust rödfärgad och till sin mängd betydligt varierande i olika prof. Sålunda utgjorde askhalten uti det ofvannämnda, genom Nordenskiöld undersökta profvet (A) 22,28 %, medan till mitt förfogande ställd och af mig analyserad kolm (B) visade 45,11 % aska. Båda profven härstammade från Carlsro. Den närmare sammansättningen af dessa askor framgår af följande sammanställning:

	A.	B.
Uranoxidoxidul	2,87	0,92
Järnoxid	19,65	16,07
Lerjord	21,14	18,85
Manganoxid	0,32	0,09
Magnesia	1,58	1,33
Kalk	spår	1,60[3]
Alkalier (differens)	3,98[2]	4,64
Svafvelsyra	0,60	1,71
Kiselsyra	49,86	54,79
	100,00	100,00

Svafvelhalten i kolmen var vid profvet A = 3,99 % och vid B = 5,37 %.

[1] Geol. fören. förh. IX, 381.

[2] I originalpublikationen står 5,98, men då skulle slutsumman blifva 102,00 i stället för som angifves 100,00.

[3] Incl. baryt till ringa mängd.

Digitized by Google

Olikheten i uranhalt är sålunda stor, beräknad på askan. Beräknas den däremot på det organiska (totalsubstansen kolm minus aska och svafvel), blir den i det närmaste lika i båda profven eller resp. 0,87 och 0,84 % uranoxidoxidul. Åtminstone i dessa prof synes sålunda uranhalten åtfölja bitumen.

Försöken att uti kolmens aska påvisa radium baserade sig på att framställa ett rent, olösligt alkaliskt jordartssulfat (bariumsulfat) och profva detsamma på radioaktivitet. Då radium tillhör de alkaliska jordartsmetallernas grupp, i kemiskt hänseende förhållande sig närmast såsom barium, borde en härvid eventuellt erhållen radioaktivitet få anses såsom kriterium på radiums närvaro. Sulfatets isolerande och renande skedde väsentligen i likhet med det af M. och M:me CURIE följda förfarandet. Dessa utgingo som bekant från pechblenderester, hvarur uran extraherats med utspädd svafvelsyra, sedan mineralet först uppslutits genom smältning med soda och lakats med vatten. Resterna behandlades med stark saltsyra, då polonium och aktinium utlöstes, och kokades därpå med koncentrerad sodalösning för de olösliga sulfatens öfverförande till karbonat. Dessa löstes efter omsorgsfull tvättning med vatten i svafvelsyrefri klorvätesyra och ur lösningen utfälldes sulfat, som renades genom kokning med sodalösning, de bildade karbonatens lösning i ren klorvätesyra, lösningens successiva fällande med vätesvafla och ammoniak samt därefter med natriumkarbonat, hvarpå de då fällda alkaliska jordartskarbonaten behandlades med klorvätesyra, åter fälldes och slutligen öfverfördes till bromider, hvarur radium anrikades genom fraktionerad kristallisering eller utfällning, grundande sig på radiumbromidens något större svårlöslighet än bariumbromidens.

Vid arbetet med kolm-aska från Carlsro smältes först 2 kg. finpulveriseradt prof med sin dubbla vikt soda, och smältan urkokades med öfverskott af sodalösning, hvarpå löstes i ren klorvätesyra, fälldes med svafvelsyra o. s. v., tills ett rent bariumsulfat, som eventuellt kunde vara radiumhaltigt, erhölls. På grund af operationernas omständlighet och den noggranhet reningen kräfver gjordes först ett förprof med en del af smältan motsvarande 100 g. kolm-aska, och erhölls härur några milligram alkalisk jordartssulfatfällning, kalkfri och gifvande ren bariumlåga. Denna fällning profvades på radioaktivitet genom att, insmält i glasrör, placeras på en foto-

Digitized by Google

grafisk plåt (Lumière's bromsilfvergelatinplåt) i mörkrum och på mellanlägg af stanniolremsor.

Sistnämnda undersökning, som utfördes af fru TILLY LANDIN, gaf till otvifvelaktigt resultat, att sulfatet var radioaktivt. Efter tre dygn hade fullt tydlig svärtning af plåten ägt rum äfven genom stanniolremsorna. *Radium* (något annat kändt radioaktivt ämne kunde sulfatet ej innehålla) *var närvarande*.

Sedan detta konstaterats, bearbetades vidare mängder af smältan och framställdes radiumhaltig bariumbromid till en mängd af några decigram, hvarmed mycket starka intryck erhöllos på den fotografiska plåten äfven genom metallskikt under få timmar. Vid de fortsatta fotografiska profningarna af olika preparat har äfven fotografen J. HERTZBERG lämnat benägen medverkan. — Samtliga smältningar af råmaterialer hafva utförts i degelugn vid Rylander & Rudolphs fabriksaktiebolag och alla kemiska arbeten å Kemiskt tekniska byrån i Stockholm.

Sedan radium sålunda påvisats i kolmen, låg det emellertid nära till hands att undersöka, huruvida ej äfven själfva alunskiffern var radiumförande.

Då likväl ofvannämnda isoleringsmetod visat sig tidsödande och omständlig, utan att dock med säkerhet uttaga allt radium resp. barium, om ej kokningen med kolsyradt alkali sker under alldeles speciella försiktighetsmått [1], inslogs efter några förprof ett annat, enklare förfarande. Detta baserar sig på kols förmåga att vid hög temperatur reducera bariumsulfat till lösligt svafvelbarium. Man bör då utgå från den obrända skiffern, hvars jämnt fördelade kolhalt härvid kommer väl till pass, och underkasta materialet en reducerande smältning.

2 kg. finfördelad Billingeskiffer, liksom kolmen från Carlsro, blandades väl med 3 kg. vattenfri soda och 0,5 kg. finpulveriseradt träkol [2], hvarpå massan betäckt med ytterligare ett lager träkol uti en grafitdegel starkt upphettades i degelugn under tolf timmar. Smältan pulveriserades och delades i två lika delar, hvardera sålunda motsvarande 1 kg. skiffer. Den ena portionen lakades med vatten och utspädd, svafvelsyrefri klorvätesyra, hvarvid syran förosakade stark svafvelväteut-

[1] Fresenius, Quant. chem. Analyse, 6 Aufl. I, 398 efter Rose i Jour. pr. Chem. 64,302 och 65,316.

[2] Dessa tillsatser torde kunna väsentligen modifieras.

Digitized by Google

veckling, så att eventuellt närvarande bly (som eljest kunnat falla med de alkaliska jordarterna för svafvelsyra) förblef olöst. Syrelösningen fälldes efter filtrering med svafvelsyra, då endast alkaliska jordartsmetaller kunde förefinnas uti den uppkomna sulfatfällningen. De utfällda sulfaten tvättades väl och öfverfördes genom smältning med soda till karbonat, som löstes i klorvätesyra och åter fälldes med svafvelsyra. Härvid erhöllos några centigram sulfat, som i Bunsenbrännare visade utpräglad bariumlåga. Insmält i glasrör och placeradt på den fotografiska plåten gaf detta sulfat efter en månads exponering fullt tydligt intryck äfven genom skikt af stanniol. Radium förefanns sålunda äfven uti alunskifferprofvet från Billingen. — Den andra, lika stora portionen af smältan behandlades på liknande sätt, men företogs härvid äfven utkokningar med sodalösning etc. i enlighet med Curie's förfarande. Det erhållna sulfatet visade efter en månads exponering ungefärligen samma intryck på den fotografiska plåten som det nyssnämnda.

För att aflägsna misstanken, att Billingeskiffern skulle så att säga »smittats» af kolm, anskaffades alunskiffer från Öland (Degerhamn), där ju kolm ej påträffats. Denna skiffer uppslöts och behandlades på samma sätt enligt det förenklade förfarandet och gaf äfven liknande resultat: några centigram sulfat (något mindre än vid Billingeskiffern) med bariumlåga i Bunsenbrännare och efter en månads exponering fullt tydligt intryck på den fotografiska plåten äfven genom stanniolskikt.

Sedan sålunda radium konstaterats uti alunskiffern, uppställde sig frågan, om denna ej innehåller äfven uran. Liksom kolmens kända uranhalt föranledde sökandet af radium i densamma, förde konstaterandet af radium uti skiffern till sökande af uran i denna.

För att besvara denna fråga behandlades syrelösningar af såväl de ofvannämnda smältorna som af skifferaska enligt analytiskt kända grunder — uransalters egenskap att lösas uti öfverskott af ammoniumkarbonat och därvid ej fällas af svafvelammonium — för isolerande af eventuellt förefintlig uran. Ehuru särskildt den stora järnmängdens fullständiga afskiljande visade sig vara en ganska delikat operation, erhöllos likväl slutligen lösningar, som, svagt saltsyresura, med gult blodlutsalt gåfvo brunröda fällningar eller färgningar. Äfven

Digitized by Google

erhöllos ur dylika lösningar med rent natriumhydrat (framställdt af metalliskt natrium) små gulaktiga fällningar, som lösta i utspädd saltsyra gåfvo likadan reaktion med gult blodlutsalt; detta vid såväl Billinge- som Ölandsskiffern. Uran förefinnes sålunda, och visade de kvantitativa bestämningar, som utfördes genom att väga de med natriumhydrat erhållna fällningarna, en halt af några tusendedels procent; något mera i Billinge- än i Ölandsskiffern. — Vid skifferprofvens upphettning i degel erhöllos följande resultat:

	Billingeskiffer	Ölandsskiffer
Obrännbara gaser	2,93 %	3,38 %
Brännbara gaser .	5,75 %	8,72 %
Aska	72,98 %	77,32 %

Äfven här, liksom vid kolmen, synes sålunda uranhalten åtfölja bitumen, då den askrikare skiffern gaf något mindre uranhalt.

Utom uran påvisades vid dessa analytiska arbeten bl. a. zink och mangan till ringa mängd i båda skifferprofven. Zinkhalten utgjorde i Billingeskiffern, der den var störst, 0,01 %.

Hvad beträffar storleken af den uti kolm och alunskiffer förefintliga radiumhalten, så har denna i brist på lämpligt elektriskt mätinstrument hittills endast kunnat approximativt skattas på grund af de fotografiska försöken. De olika preparatens under olika exponeringstider åstadkomna inverkan på plåten har därvid jemförts med verkan af ett från de Haën, Hannover, erhållet, af Giesel framställdt radiumpreparat (radiumbariumbromid) med enligt uppgift ett par milligrams radiumhalt. Resultaten af dessa uppskattningar hafva blifvit, att storhetsordningarna äro omkring ett centigram radium pr ton kolm och något eller några tiondedels milligram pr ton alunskiffer.

Dessa halter äro ju, särskildt uti skiffern, ytterst låga, men visa dock på grund af den mycket rikliga tillgången på skiffer, att radiummängderna på jorden ej äro så små, som en del forskare förmodat. Mängden lätt åtkomlig alunskiffer i Sverige har beräknats till 30 à 40 millioner ton, hvilket med en halt af en tiondedels milligram pr ton skulle motsvara 3 à 4 kilogram radium. Naturligtvis böra för närmare beräkningar härutinnan flera alunskifferprof och med noggrannare profningsmetod undersökas från flera olika delar af de kambriska

Digitized by Google

lagren inom såväl Vestergötland och på Öland som ock från Skåne, Närke, Jämtland etc. Äfven borde undersökningarna utsträckas till andra material, som i detta sammanhang kunna tänkas af intresse, exempelvis från den ofvannämnda formationen vid Nullaberg. Prof på helium böra ock verkställas.

Ett prof af orsten från alunskifferlagren vid Carlsro har undersökts på eventuell radiumhalt. Härvid behandlades först ett prof af en tredjedels kilogram med ren utspädd klorvätesyra. Lösningen försattes med mättad gipslösning, då en fällning af några tiondedels milligram uppstod. Ännu efter sex veckors exponering erhölls med detta preparat ingen svärtning af den fotografiska plåten. Det i utspädd klorvätesyra olösta, som ju äfven innehåller den organiska substansen, uppslöts genom reducerande smältning o. s. v. på samma sätt som vid alunskifferprofven angifvits. En häraf erhållen sulfatfällning af ett par milligram gaf efter sistnämda exponeringstid svag svärtning.

Några kristallkorn af det uranhaltiga mineralet hjelmit gåfvo efter en månads exponering så stark svärtning, äfven genom stanniolskikt, att sannolikhet för närvaro af radium förefinnes.

Bland andra resultat, som kunna framgå ur en fortsättning af ofvanstående undersökningar öfver de radioaktiva ämnenas förekomst, torde de, som lämna bidrag till besvarandet af frågan om ett genetiskt samband mellan radium och uran, ej vara af det minsta intresset.

Tryckt den 26 januari 1905.

Upsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 3.

Kemisk undersökning af kåda från gran (*Pinus abies L.*).

Af

PETER KLASON och JOHN KÖHLER.

Meddelad den 14 december 1904 af PETER KLASON och H. G. SÖDERBAUM.

I. Undersökning af kolofonium af grankåda.

1. Inledning.

Växterna inom flera familjer och särskildt barrträden afsöndra hartsämnen och eteriska oljor. Om dessa ämnens betydelse för växten i biologiskt hänseende känner man föga, men otvifvelaktigt är, att särskildt hartsämnena äro af stor vikt för växten såsom utgörande ett skydd för denna. Såras växten, utflyter en klar vätska, som täcker såret. Denna massa är ogenomtränglig för luft och vatten och förhindrar därigenom infektion af såret. Vissa ämnen i hartset torde ock direkt verka antiseptiskt.

Beträffande de eteriska oljornas betydelse för växtens lif och utveckling har man antagit, att ångan af dessa oljor skyddar växten mot för stark uppvärmning om dagen och för stark afkylning om natten. TYNDALLS undersökningar hafva sålunda ådagalagt, att ångan af eterisk olja — äfven i stark förtunning — liksom vattenångan absorberar de mörka värmestrålarne men genomsläpper de ljusa. De lysande solstrålarne genomgå därför obehindradt ett luftlager, innehållande sådan ånga, och uppvärma jordytan, men samma ånga förhindrar ock de mörka värmestrålar, som jorden utsänder, att åter stråla ut i rymden.

Digitized by Google

För ett land med stora barrskogar kan dessas afsöndring af eteriska oljor därför tänkas hafva inflytande på landets klimat.

Bekant är ock, hurusom de eteriska oljorna hos vissa växter äro af betydelse för deras fortplantning, i det att de locka insekter, som öfverföra frömjölet, äfvensom därutinnan, att de skydda växten mot växtätande djur.

Sedan lång tid tillbaka har man tillgodogjort sig särskildt barrträdens rika harts- och terpentinolje-afsöndringar; och alstren af dessa äro för närvarande föremål för en högst betydande industri. De förnämsta harts- och oljeproducerande länderna äro Amerika, Frankrike, Ryssland, Portugal, Spanien, Österrike och Italien[1].

Amerikas produktion är långt större än något annat lands, och för närvarande är det dess produkter, som behärska världsmarknaden. År 1897 utgjorde Nordamerikas produktion af terpentinolja 67,500,000 kg., hvaraf 50,400,000 kg. exporterades[2]. Den årliga hartsproduktionen i de sydöstligaste staterna, där hartsframställningen mest bedrifves, är 200,000 ton[1].

Frankrikes årliga hartsproduktion är 55,000 ton. Från departementet Landes exporterades 1897 1,937,990 kg. terpentinolja[3].

Centralspaniens årsproduktion af harts uppskattas till 2,000 ton[3].

De olika slagen af barrträd äro mycket olika gifvande i afseende å råharts — kåda. I allmänhet gäller, att ju sydligare klimat de tillhöra, desto rikare är deras alstring. Utbytet af råharts pr stam och år för några barrträd angifves af H. MAYER (Das Harz der Nadelhölzer) vara följande[4]:

Pinus	Khasiana	7,0	kg.
»	Merkusii	6,0	»
»	australis	4,2	»
»	palustris	3,8	»
»	maritima	3,0	»
»	longifolio	2,6	»
»	abies	1,2	»
»	» [5]	0,5	»

[1] Ueber das amerikanische Kolophonium, A. TSCHIRCH och B. STUDER, Archiv der Pharmazie 241 (1903), s. 495.

[2] Die äther. Oele, E. GILDEMEISTER och FR. HOFFMAN s. 307.

[3] Vèzes. Rev. des progrès réalisés dans l'étude chimigen etc. Mon. scientif. du Dr. QUESNEVILLE, 1902.

[4] A. KÜNKLER. Die Destillation des Harzes und der Harzöle, 1897.

[5] I Tyskland förekommande.

Digitized by Google

Beträffande Amerikas hartsproduktion yttrar samme författare: Om den nuvarande metoden för framställning af harts i Nordamerika, hvilken med de höga arbetsprisen endast bär sig, så länge ännu jungfruliga bestånd af Pinus palustris finnas att tillgå, skall bibehållas, torde den tid icke vara långt aflägsen, då de amerikanska hartsprodukterna ej längre behärska världsmarknaden.

I Sverige tillgodogöras barrträdens harts- och oljeafsöndringar bland annat vid tillverkning af miltjära. I denna ingå nämligen dels sönderdelningsprodukter af dessa afsöndringar dels ock en del osönderdelade hartssyror samt, i tjärans tunnaste, högst värderade form, äfven icke obetydligt med terpentinolja. Terpentinolja tillverkades förr i vårt land till ej obetydlig mängd genom destillation af töre, men numer har denna tillverkning nästan upphört; endast ett fåtal fabriker tillverka ännu olja på detta sätt. Den mesta terpentinoljan hos oss erhålles såsom biprodukt vid kolning af tallved samt (vid Skutskär) vid cellulosaframställning enligt sulfatmetoden. Den i Sverige framställda terpentinoljan är ej tillräcklig för landets behof.

Under nedan angifna år — de senaste, för hvilka officiella siffror föreligga —

	år				
	1899	1900	1901	1902	1903
importerades [1] till Sverige:					
af flyktiga oljor eller essenser . . . . kg.	19,836	18,757	19,757	18,779	17.513
» harts . . . . »	2 818.024	4,374.159	4.005,991	5,045,389	4,508,809
» tjära och tjärpärma »	2,782,595	1,718.901	1,737,330	1,223,115	1,204,208
Från Sverige *exporterades* [1] af tjära och tjärpärma kg.	2.605,648	3,587,340	2,903.853	5,098,713	3,664,382

Den terpentinolja, som erhålles ur töre eller tallved enligt nyssnämnda framställningssätt, är ej af samma beskaffenhet som den, hvilken erhålles ur grankåda, beroende detta åtminstone till en del därpå, att vid framställande af terpentinolja ur töre eller ved oljan blir starkare upphettad än vid dess

[1] Sveriges officiella statistik.

Digitized by Google

framställande ur kåda. I hvilka afseenden de olika oljeprodukterna skilja sig för industriellt och medicinskt bruk är ej fullt utrönt.

Att Sverige har tillräckligt med råmateriel för en terpentinoljetillverkning ur tallved långt utöfver hvad landet självt har användning för, och att denna tillverkning äfven bör löna sig, då den bedrifves i samband med kolning, behöfver ej här påpekas. Sannolikt ställer sig saken annorlunda, om såsom råmateriel grankåda skulle användas, oaktadt harts då äfven erhålles. Granens afkastning af kåda äfvensom dennas halt af terpentinolja är nämligen så ringa, att med nuvarande låga pris å motsvarande amerikanska produkter det ej torde löna sig bearbeta grankådan för ifrågavarande slags tillverkningar. Vid försök[1] i denna riktning, som på 1860-talet anställdes på Claestorps egendom i Östergötland, erhöllos pr stam 0,8 à 4,2 kg. kåda med en halt af 7,5 % terpentinolja[2] och 50 % harts. Anmärkas må, att dessa tal ej äro jämförbara med de ofvan efter MAYER anförda, enär skattningen af kådan säkerligen ej företagits på likartadt sätt. Vid Claestorpsförsöken blef barken från de träd — tall och gran — hvarifrån kådan togs, i och för skattningen afskalad rundt om stammen från roten så långt upp man kunde nå. Skalningen skedde under safningstiden — april, maj — och skattningen företogs på hösten samma år. Träden blefvo sedan under vintern afverkade. Den hos oss annars vanligaste metoden att erhålla hartset har varit genom s. k. *bleckning*, hvarvid barken i långa strimmor cirka ett par tum från hvarandra aftages rundt om trädets bas med en s. k. kådknif.

Det amerikanska kolofoniet utgör den starkt och länge upphettade resten af kådan, sedan terpentinoljan afdestillerats. Upphettningen har till ändamål att göra kolofoniet fullt klart och amorft. Vid upphettningen bortgå ock en del oljor af högre kokpunkt än terpentinoljans, hvarigenom kolofoniet blir sprödare än förut. Såsom det högst skattade kolofoniet anser man det ljusaste och fullständigt amorfa vara. Kolofonium,

[1] »Begagna de naturens rikedomar landet erbjuder», C. M. LEWENHAUPT 1860.

[2] Det amerikanska råhartset innehåller omkring 15 % terpentinolja enligt Künkler loc. cit. s. 2.

Digitized by Google

användt för vissa ändamål, såsom vid bryggerier, får därjämte ej vara alltför sprödt.

Att upphettningen af kolofoniet äfven medför vissa andra förändringar än de ofvan anförda, torde kunna med säkerhet antagas på grund af de resultat, som vunnits af de undersökningar å grankåda, för hvilka i denna afhandling skall redogöras. Det har därvid visat sig, att genom upphettningen åtminstone en af de i kådan ingående hartssyrorna förändrats därhän, att den erhållit en större benägenhet att kristallisera. Syran har nämligen genom upphettningen blifvit svårlösligare och samtidigt har smältpunkten äfven höjts. På grund af dessa förändringar hos syran har den blifvit i alla afseenden stabilare. Oxidation af de i hartset ingående syrorna motverkas ock af den hårda fasta konsistens, hartset efter upphettningen erhåller.

På alla industriella alster, hvari harts ingår, såsom lack, fernissa m. m., ställes ju den fordran, att de skola vara och förblifva fullständigt amorfa. Nyssnämnda stegring af kristallisationsförmågan hos någon af de i hartset ingående syrorna kan därför ej vara annat än till skada hos den färdiga varan. En minskad benägenhet för oxidation hos syran är däremot till fördel vid hartsets användning för industriella ändamål. Vissa af oxidationsprodukterna gifva nämligen åt hartset en mörk färg och gör det i hög grad sprödt.

På grund af det ofvan anförda torde kunna sägas, att ett måttligt upphettadt och ljust harts i allmänhet är för industriella ändamål det bästa. För ett framåtskridande på detta område bör emellertid en hvar af de i hartset ingående olika syrorna hvar för sig pröfvas i afseende å dess lämplighet för skilda industriella ändamål; och detta gäller naturligtvis i än högre grad, då fråga är om hartsets användning för medicinska ändamål.

---

2. Historik.

Af de i barrträdens hartser som hufvudbeståndsdel ingående hartssyrorna hafva de kristalliserande sedan lång tid tillbaka varit föremål för undersökning. Flera syror hafva framställts, men af dessa är det endast några få, som torde vara själfständiga.

Digitized by Google

Redan 1814 framställde RIESS[1] ur »Weisses Pech» från Pinus silvestris en kristalliserande substans och omkring tio år därefter fann BAUP[2] i harts från Pinus abies en kristalliserande syra, som han kallade *acide abiétique*, samt i franskt kolofonium, härstammande från Pinus maritima, en kristalliserande syra, *acide pinique*.

Åt en senare likaledes ur harts från Pinus maritima — galipot — framställd syra gaf LAURENT[3] namnet *pimarsyra*.

CAILLIOT[4] iakttog, att pimarsyran var känslig för uppvärmning, och uppger, att den därvid öfvergår i tre andra syror. Ur en lösning af syran i alkohol upphettad till kokning framställde CAILLIOT sålunda *dextropimarsyra* och *pyromarsyra*. Den tredje syran endast påvisades. Under det att pimarsyran själf vred det polariserade ljuset åt vänster, voro dextropimarsyran högervridande, pyromarsyran och den ej namngifna tredje syran vänstervridande.

Senare har VESTERBERG[5] ur galipot framställt dels en dextropimarsyra, som är starkare högervridande, $[\alpha]_D = +72{,}5°$, och har en högre smältpunkt, 210°—211°, dels ock en syra, som är betydligt starkare vänstervridande än CAILLIOTS syror. Den sistnämnda af de af VESTERBERG påvisade syrorna, *lävopimarsyran*, uppgifver han vrida det polariserade ljuset, $[\alpha]_D = -272°$, och smälta vid 140°—150°. Dextro- och lävopimarsyrornas empiriska formel är, enligt VESTERBERG, $C_{20}H_{30}O_2$, densamma som redan LAURENT angifvit för pimarsyran.

Kort efter BAUP's upptäckt påvisade UNVERDORBEN[6], att i venetianskt terpentin, kanadabalsam samt i kåda från Pinus silvestris och Pinus abies ingå, i de två förra hartserna en icke kristalliserande hartssyra, *pininsyra*, och i de två senare, jämte pininsyra, äfven en lätt kristalliserande syra, *silvinsyra*. Syrorna skiljde han genom deras olika löslighet i alkohol och eter. Silvinsyra var svårlösligast. Pininsyran öfvergick vid uppvärmning till *colopholsyra*, hvilken visade sig svårlöslig i alkohol af bestämd koncentration, under det att pininsyran däri var lättlöslig. UNVERDORBEN ådagalade äfven, att pinin-

---

[1] A. TSCHIRCH: Die Hartze u. die Hartzbehläter efter Jahrb. des polytechn. Instituts in Wien I (1824), s. 435.
[2] Ann. de Chim. et Phys., XXXI, 108.
[3] Lieb. Ann., 34 (1840), 272 och 68 (1848), 335.
[4] Bull. de la Soc. Chim. de Paris 21 (1874), 387.
[5] Kemiska studier öfver några hartser, Akad. afhandl., Upsala 1890
[6] Pogg. Ann., 11 (1827), 27.

Digitized by Google

syra i lösning, jämväl i sina salter, förändras i luften till ett i petroleum och terpentinolja olösligt harts, liknande det i flera pinusarter förekommande hartset, samt att silvinsyran, smält med blyoxid — men däremot ej enbart — afger vatten och sålunda är ett hydrat. Smältpunkten hos syran fann han ligga öfver 100°. Af UNVERDORBEN föreligga, såvidt af litteraturen kan inhämtas, inga analyser beträffande hartssyrorna. UNVERDORBEN ansåg silvinsyran sannolikt vara identisk med den af RIESS framställda kristalliserande substansen och möjligen äfven med BAUP's båda syror.

Efter UNVERDORBEN har ett stort antal kemister arbetat med fastställandet af abietinsyrans (silvinsyrans) formel, därvid dock ofta utgående från en ur amerikanskt kolofonium framställd syra. Några — BLANCHET och SELL[1], ROSE[2] m. fl. — kommo därvid till det resultat, att hartssyrorna voro oxidationsprodukter af terpentinolja. På grund af att i kalksaltet syret i basen förhåller sig till syret i syran som 1 : 4, antogs syrans formel vara $C_{40}H_{64}O_4$. TROMMSDORFF[3], LIEBIG[4] och ROSE visade dock sedermera genom nya analyser, att syran var sammansatt enligt formeln $C_{40}H_{60}O_4$. Omräknar man deras analyser med kolets atomvikt = 12, blir emellertid öfverensstämmelsen sämre och mera i enlighet med den af MACH[5] uppgifna formeln $C_{19}H_{28}O_2$, som varit den på senaste år vanligaste. Samtliga hafva i sjelfva verket haft mer eller mindre oxiderad syra, hvilken, såsom längre fram skall visas, ytterst lätt uppkommer.

Uppgifterna rörande syrans smältpunkt växla mellan 135° (FLÜCKIGER[6]) och 165 (MALY[7]).

Den af MACH ur amerikanskt kolofonium framställda syran smälte vid 153°—154°, och syrans optiska vridningsförmåga fann han vara $[\alpha]_D = -66{,}66^c$.

Uppgifterna rörande abietinsyrans kristallografiska förhållande äro däremot mer öfverensstämmande. De af WULF[8], FOCK[9], GRABER[10] utförda mätningarna visa sålunda endast

---

[1] Lieb. Ann., 6 (1833), 269.
[2] Lieb. Ann., 13 (1835), 174. Pogg. Ann., 53 (1841), 372.
[3] TROMMSDORFF, Lieb. Ann. 13 (1835), 169.
[4] Lieb. Ann., 13 (1835), 174.
[5] Sitzungsb. Ak. der Wiss., Wien. Bd. 52. Abth. II b. 182 och Bd. 53. Abth. II b. 509.
[6] Journ. für Prakt. Chem., 101 (1867) 2. 235.
[7] Lieb. Ann., 129 (1864), 94.
[8] I. KELBE's meddelande, Ber. d. d. chem. Ges., 13, 888.
[9] I MACH's meddelande loc. cit.
[10] GROTH's Zeitschr. für Krystallographie. 1885, VII, 52.

Digitized by Google

några mindre afvikelser i fråga om vinkelvärdena, och detta oaktadt syrans smältpunkt vid de olika undersökningarna varit ganska olika. Kristallerna beskrifvas af några såsom triangulära taflor af andra som prismatiska.

Abietinsyran kristalliserar i det monoklina systemet, under det att de af BRÖGGER kristallografiskt undersökta dextro- och lävopimarsyrorna kristallisera i det rombiska systemet[1].

Pininsyra — den andra af UNVERDORBEN påvisade icke kristalliserande syran — är mycket litet undersökt, och har dess tillvaro af flere kemister bestridts. ROSE[2] ansåg den i luften förändrade silvinsyran för identisk med pininsyran. MALY[3] ansåg den för abietinsyreanhydrid.

Försök att spalta abietinsyra ur amerikanskt kolofonium hafva under de senaste åren utförts af TSCHIRCH och STUDER[4]. Den därvid använda metoden — TSCHIRCHS — består däruti, att råmaterielet i eterlösning skakas med vattenlösningen af — successive — 1 % ammoniumkarbonat, 1 % natriumkarbonat, 1 och 10 % natriumhydrat. Metoden är tydligen grundad på den tidigare af UNVERDORBEN[5] påvisade olikheten i hartssyrornas förhållande till baser. Denna olikhet synes emellertid vara alltför ringa för att därpå grunda någon spaltningsmetod. De tre spaltningsprodukterna — α-, β- och γ-abietinsyra — kunna ej anses såsom rena. Smältpunkten för de tre syrorna är för:

α-abietinsyra		143—153°
β-	»	145—158°
γ-	»	153—154°.

Endast för γ-syran har specifika vridningsförmågan blifvit bestämd, nämligen: $[\alpha]_D = -35,75°$. De tre syrorna äro olika i afseende å deras förhållande till blyacetat, och grundar TSCHIRCH härpå skiljandet af α- och β-syrorna, hvilka båda utlösas med ammoniumkarbonat. α-syran (liksom den med natriumkarbonat utlösta γ-syran) ger ett i alkohol olösligt blysalt, β-syran däremot bildar ej alls något blysalt. Vid TSCHIRCHS för öfrigt mycket tidsödande metod synas oxida-

[1] VESTERBERG, loc. cit. s. 6.
[2] Pogg. Ann., 53 (1841), 383.
[3] Lieb. Ann., 132 (1864), 249.
[4] Arch. d. Pharm., 241 (1903), 495.
[5] UNVERDORBEN indelade de »elektronegativa hartserna» i tre klasser. α, β och γ, allt efter deras »frändskap till baser». Silvin- och pininsyrorna tillhörde samma klass, nämligen β. Loc. cit.

Digitized by Google

tionsprodukterna — äfven de syror — endast ofullständigt blifva afskiljda, liksom öfver hufvud taget någon hänsyn till den synbarligen starka oxidationen under framställningens gång ej tages. De vid analyserna erhållna värdena vittna härom; särskildt α-syran synes till stor del utgöras af oxiderad hartssyra.

Af TSCHIRCH och KORITSCHONER[1] enligt samma metod utförda undersökningar å kåda från Pinus palustris och å en kåda från Ryssland, *Belji var*, från Abies sibirica kunna ej heller sägas hafva gifvit några anmärkningsvärda resultat.

Af tidigare framställningsmetoder för abietinsyra består den af MALY m. fl. använda däruti, att kolofoniet eller hartset under längre tid digereras med 70 % alkohol, återstoden utpressas och löses i het 90 % alkohol. Syran utkristalliserar vid afsvalning och renas genom ytterligare omkristallisation.

MALY[2] ansåg, att kolofonium och klar kåda innehöllo abietinsyrans anhydrid och att denna vid behandling med utspädd alkohol upptar vatten ($C_{44}H_{62}C_4 + H_2O = C_{44}H_{64}O_5$). Härom anför MALY: Öfver svafvelsyra torkadt klart kolofonium öfvergöts med 80 % alkohol, löstes och försattes med ett par droppar vatten Så snart massan blifvit kristallinisk, torkades den först öfver svafvelsyra och sedan på vattenbad, tills efter flere dagar vikten ej mer ändrades. Kolofoniet visade sig härvid hafva ökat i vikt 3,50 % (medeltal af två prof), under det att teoretiskt viktstillökningen borde hafva varit 3,82 %.

Vidare anför MALY såsom bevis för riktigheten af sin åsikt analyser å klar kåda från bl. a. Pinus abies, som upphettats å vattenbad för afdrifvande af olja. Dessa analyser visa emellertid ungefär 0,5 % för litet kol och 0,4 % för mycket väte. MALY anser detta bero därpå, att profven äfven innehöllo något abietinsyra, hvilken lätt bildas, såvida icke under behandlingen all beröring med fuktig luft undvikes.

Genom upphettning af abietinsyran, säger MALY, kan denna icke befrias från sitt hydratvatten.

Mot det förra af MALYS ofvan anförda bevis kan anmärkas, att viktstillökningen sannolikt härrör från oxidation. MALY har ock senare[3] visat, huru vid upphettning af abietin-

[1] Arch. d. Pharm. 240 (1902), 568, 584.
[2] Loc. cit. s. 8.
[3] Lieb. Ann., 161 s. 115.

Digitized by Google

syra denna till följd af oxidation på kort tid ökar ett par procent i vikt. Hvad åter beträffar de af MALY anförda analyserna å harts, är det påtagligt, att hartset trots uppvärmningen ännu innehöll olja, något som äfven synes framgå af detsammas låga smältpunkt, 90°—100°.

Vid framställning af abietinsyra enligt en annan metod löses råmaterialet i alkohol, hvarefter torr saltsyregas inledes i lösningen, tills denna mättats med gas. En kristallinisk massa utskiljes då, hvilken därefter renas genom omkristallisation.

VESTERBERG[1] har visat, att, då saltsyregas inledes i en eterlösning af dextropimarsyra, dennas vridningsförmåga nedsättes, och tillskrifver detta gasens inverkan. Det kan dock icke anses bevisadt, att så är händelsen, utan kan äfven syran till följd af uppvärmningen vid gasens inledande hafva förändrats.

Såväl abietinsyra som pimarsyra hafva underkastats vakuumdestillation. Uppgifterna beträffande deras förhållande härunder äro mycket olika.

Sålunda uppgifva LAURENT[2] och DUVERNOY[3], att pimarsyra därvid öfvergår i silvinsyra, under det att SIEWERT[4] säger sig hafva oförändradt sublimerat såväl pimarsyra som abietinsyra. VESTERBERG uppger, att dextropimarsyran kan utan nämnvärd förändring destilleras i vakuum, något som dock icke i afseende å vridningsförmågan blifvit styrkt.

Vissa författare (LAURENT, SIEWERT, TSCHIRCH och STUDER[5] m. fl.) hafva om destillationen lämnat meddelanden, som tyda på, att syran efter destillationen skulle kristallisera bättre än före densamma.

Vid destillation i vakuum — 30 mm. — af »kolofonium» har ock, af BISCHOFF och NASTVOGEL[6], framställts en optiskt högervridande substans. Denna substans erhöllo de genom att underkasta den först erhållna fraktionen, 248°—250°, förnyad rektifiering tio gånger. Substansen — vid stelnandet spröd och mikrokristallinisk — benämndes *isosylvinsyreanhydrid* ($C_{40}H_{58}O_3$). Den vred det polariserade ljuset »$\alpha_D = +63°$».

[1] Loc. cit. s. 6.
[2] Loc. cit. s. 6.
[3] Lieb. Ann. 148 (1868), 147.
[4] Ztschr. f. d. ges. Naturwiss. 14 (1859), 311.
[5] Loc. cit. s. 2.
[6] Ber. d. d. chem.-Ges., 23 (1890), 1919.

Digitized by Google

3. Teoretisk del.

Vid närmare betraktande af grankådan finner man, att denna icke är en homogen substans.

Den vanligast förekommande själfutflutna kådan utgöres af en ogenomskinlig, seg och klibbig massa, som vällt ut öfver såret och som i hög grad är ägnad att skydda detsamma. Denna massa är till färgen grågul och stundom — företrädesvis hos äldre kåda — genomdragen af små röda korn, som förläna den en rödaktig färg.

Kådan bildar ock stundom gulhvita massor, som från såret runnit ned öfver barken. Denna kåda är mindre plastisk än den förra och låter sig lätt afbrytas, hvilket gör den mindre lämplig att skydda såret.

Ofta ser man ock, hur under högsommaren ur sprickor i barken och ur kvisthål en vattenklar, seg vätska utsipprar, hvilken med tiden blir gul och hårdnar, men fortfarande är genomskinlig.

Mellan dessa tre slag af kåda finnes naturligtvis ingen skarp skillnad, och kunna de alla äfven anträffas på ett och samma ställe. Den nu nämnda kådan i sina olika former torde få anses uteslutande bildas under den varma årstiden och benämnes i det följande *sommarkåda*.

Men granen alstrar äfven ett annat slag af kåda, som företer helt andra egenskaper än sommarkådan. Denna kåda, i det följande benämnd *vinterkåda*, som insamlats vintertiden och våren, januari—april, förekommer mycket sparsamt och finnes under trädets bark. Den är fullkomligt hvit och kristallinisk, innehåller ej någon bestämbar mängd olja, men har en mild aromatisk lukt. Vid undersökning har den visat sig utgöra en fullkomligt ren blandning af hartssyror af typen $C_{20}H_{30}O_2$. Smältpunkten ligger omkring 140°. Den vrider det polariserade ljuset starkt åt vänster, men med något varierande styrka. $[\alpha]_D = -150{,}46°$ är det hittills funna högsta värdet å specifika vridningsförmågan. Vid omkristallisering ur alkohol erhållas bladformade kristaller med en stegrad vridningsförmåga och högre smältpunkt, ($[\alpha]_D = -165{,}8°$, smältpunkt 144°—148°), hvilket bevisar, att minst två syror äro närvarande, hvaraf den ena är svårlösligare och vrider det polariserade ljuset starkt åt vänster, under det att den

andra vrider det åt höger (eller möjligen äfven åt vänster men svagare).

Kådan — syreblandningen — är mycket känslig för uppvärmning. Vid upphettning i tillsmält rör i alkoholisk lösning till 100° sjönk specifika vridningsförmågan från $[\alpha]_D =$ —145,0° till $[\alpha]_D =$—47,8°. De vidare förändringarne hos kådan vid upphettning hafva af brist på råmateriel icke kunnat studeras.

Vid vakuumdestillation af den i petroleumeter lösliga delen af sommarkåda, hvilken otvifvelaktigt består af enahanda syror, fastän i andra proportioner, som de, hvilka ingå i vinterkådan, erhölls en isomer i alla afseenden stabilare och äfven svårlösligare syra än nyssnämnda syror. Den kristalliserar i stora vackra prismor, har en specifik vridningsförmåga af omkring $[\alpha]_D =$—60° samt smälter skarpt vid 198°—199°. Ifrågavarande syra har antagligen till primärsyra den starkt vänstervridande syran i vinterkådan.

Den andra af vinterkådans syror (den högervridande?) — äfven den sannolikt omvandlad — återfinnes antagligen i en ur destillatet framställd isomer högervridande syra. Denna syra är lättlösligare än den förut omnämnda ur destillatet erhållna vänstervridande syran och har ej ännu kunnat framställas ren; den kristalliserar i små prismor, smälter vid omkring 168°—173°, vrider det polariserade ljuset: $[\alpha]_D = +52°$.

Den känslighet för uppvärmning, som finnes hos grankådans syror, är sannolikt utmärkande äfven för hartssyror hos andra Pinusarter. Då vid framställningen af hartssyror lösningen af desamma i en eller annan form vanligen uppvärmts, är det därför ej sannolikt, att någon naturlig oförändrad hartssyra hittills blifvit framställd, och gäller detta i än högre grad i de fall, man utgått från en redan starkt upphettad kådrest, nämligen kolofonium.

De hartssyror, som uppstå vid vakuumdestillation af grankåda och alltså böra finnas i dennas kolofonium, vilja vi benämna: den vänstervridande α- och den högervridande β-*kolofonsyra*.

Af de båda ursprungliga, i vinterkådan påvisade hartssyrorna benämnas: den vänstervridande α- och den högervridande(?) β-*sapinsyra* (lat. *sapinus;* fr. *sapin*).

De tidigare ur gran- och tallkåda samt ur amerikanskt kolofonium framställda hartssyrorna, nämligen abietinsyra,

Digitized by Google

silvinsyra, pininsyra och kanhända äfven colopholsyra synas alla hafva varit blandningar af nyssnämnda kolofon- och sapinsyror, men därjämte möjligen äfven af andra syror.

Genom att i vakuum destillera amerikanskt kolofonium och behandla destillatet på analogt sätt som vid framställning af kolofonsyrorna hafva ock liknande syror erhållits. Vid destillationen öfvergick nästan alltsammans före 300°, hvilket äfven var att vänta, då kolofoniet endast innehöll helt litet i petroleumeter olösliga oxidationsprodukter.

Hartssyrornas förändring vid upphettning kan närmast antagas bestå i en genometrisk omlagring af samma art som den, hvilken äger rum vid upphettning af enbasiska sockersyror tillsammans med organiska baser[1]. Möjligen undergår ock en del af hartssyrorna vid upphettning en liknande förändring som vid upphettning af terpenerna, så att en del racemiska, äfven icke stereoisomera syror bildas.

α- och β-kolofonsyrorna äro *isomorfa;* de hafva nämligen mycket nära lika kristallformer och kunna kristallisera tillsammans i godtyckliga proportioner, bildande enhetliga kristaller.

Det är dock iakttaget, att, under det att α-kolofonsyran endast har den högra bakre pyramidytan utvecklad (sid. 33), har β-kolofonsyran både den högra och vänstra bakre pyramidytan, dock såsom det tyckes den vänstra något starkare utvecklad.

Att de båda kolofonsyrorna äro isomorfa förklarar svårigheten att medelst fraktionerad kristallisation skilja dem åt och måhända äfven det förhållandet, att de i blandning synas bäst kristallisera.

Redan tidigare har påvisats, att hartssyrorna upptaga syre ur luften.

Sapinsyrorna oxideras företrädesvis lätt, och den därvid först uppkomna syran, $C_{20}H_{30}O_3$, upptar i sin ordning syre, så att en hel serie af oxiderade hartssyror kan uppstå. Något medel att begränsa oxidationen eller åtskilja de olika oxiderade hartssyrorna har hittills ej utfunnits. Ifrågavarande oxidationsprodukter äro amorfa, olösliga i petroleumeter, hvarigenom de kunna afskiljas från de kristalliserade hartssyrorna. I förhållande till dessa senare äro de äfven svårlösliga i terpentinolja.

[1] E. FISCHER, Ber. d. d. chem. Ges., 23, 799.

Digitized by Google

Hartssyrornas känslighet för oxidation är väsentligt olika sommar och vinter. Att värmen härvid ej ensamt är orsaken, märker man lätt vid arbete med dessa syror. Temperaturen å laboratoriet varierar ju nämligen ej mycket, men under vissa månader, maj—augusti, är allt arbete med dessa syror så godt som omöjligt. Det vill därför synas, som om oxidationen skulle bero på solljuset eller hafva någon annan okänd anledning. Som exempel på solljusets aktiverande inverkan på luft må nämnas, hurusom arseniken i arsenikspegeln tyckes försvinna till följd af oxidation, då den utsättes för solljuset[1]. Till och med arseniksyrlighet, i fint fördeladt tillstånd, oxideras i luften fort till arseniksyra[2]. Möjligen bildas vid oxidationen först en superoxid, hvilken afger syre inåt, i likhet med hvad förhållandet kan vara vid terpentinoljans oxidation, för hvars s. k. själfoxidation ENGLER framlagt ganska starka skäl[3].

Man har iakttagit, att barrskogsluften innehåller ozon. Nära till hands ligger då antagandet, att denna ozonhalt står i samband med barrträdsafsöndringarnas oxidation. Af intresse bör blifva att undersöka, huruvida vid hartssyrornas oxidation i solljuset ozon bildas och om någon oxidation af syrorna alls inträder i mörker.

Oxidationsprodukterna äro genom sin oförmåga att kristallisera och relativa svårlöslighet i terpentinolja — förhållanden, hvilka hafva till följd att de hålla sig klibbiga — synnerligen lämpliga att, då trädet såras, bilda ett skyddande täcke öfver såret.

De kristallerande hartssyrorna åter gifva kådan en viss styfhet, som i början hindrar den att rinna bort från såret.

För att kådan skall blifva ett lämpligt skydd, då trädet såras, fordras alltså, att den skall innehålla terpentinolja, hvilket också alltid mer eller mindre synes vara fallet med den om sommaren alstrade kådan, men däremot icke med vinterkådan.

Detta, att hartssyror och terpener oftast förekomma tillsammans, vidare att de senare med tiden oxideras — »förhartsas» — samt att en viss öfverensstämmelse förefinnes mellan bådas empiriska formler, har gjort, att man velat

[1] T. PANZER. Chem. Centr. Bl. II, 1903, s. 821.

[2] Arsenikundersökningar, J. KÖHLER, K. Vet. Akad. Ark. för Kemi etc. Bd. I, s. 170.

[3] Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. C. ENGLER och J. WEISSBERG s. 72.

Digitized by Google

anse hartssyrorna som oxidationsprodukter af terperna. Något sådant samband har emellertid aldrig kunnat påvisas. Det bör dock härvid framhållas, att de genom destillation af kåda (eller töre) framställda terpenerna sannolikt hafva andra egenskaper än de i trädet eller i kådan befintliga; genom upphettningen kunna nämligen andra stabilare terpener hafva uppkommit.

Vid insamlandet af ofvan beskrifna vinterkåda gjordes en iakttagelse, som bevisar, att hartssyrorna icke uppstå af terpener med åtminstone hittills kända egenskaper. Sedan vid ett tillfälle barken borttagits och kådan lossats, iakttogs, att en klar vätska utflöt. Litet af denna vätska uppsamlades i ett profrör, som därefter korkades. Då efter en dag samma träd ånyo besöktes, hade den utrunna vätskan stelnat samt liknade nu fullständigt kådan och tycktes ej innehålla någon olja. När nu äfven profrörets innehåll, hvilket dittills ej undersökts, togs i skärskådande, var förhållandet detsamma med detta.

Då, såsom förut nämnts, kådans smältpunkt ligger vid omkring 140°, måste vätskan hafva antingen i luften fullständigt omvandlats eller ock utgjort en lösning af hartssyror, hvarifrån lösningsmedlet afdunstat. För det senare antagandet finnes dock knappt någon sannolikhet, ty iakttagelsen gjordes vintertiden, och äfven om en afdunstning ägt rum i fria luften, låter detta däremot ej gärna tänka sig i afseende å den i det tillslutna profröret förvarade substansen.

Huruvida denna modersubstans till kådan äfvensom kådan själf bildats under vintern kan ej afgöras, men att beträffande kådan så är händelsen, synes dock sannolikt både på grund af den totala frånvaron af terpentinolja och af oxidationsprodukter af hartssyror, hvilket senare förhållande ej ensamt kan tillskrifvas skyddet af den kvarsittande barken. De träd, hvarifrån denna kåda insamlats, hafva ofta vuxit på en något vattensjuk jord och ej sett fullt friska ut — så har kambiet på de ställen å stammen, där kådan tagits, i allmänhet vid brösthöjd, ibland varit mörkt — Kådan från dessa träd är därför troligen äfven sommartiden fattig på terpentinolja.

Äfven i afseende å vridningsförmågan är vinterkådan olik sommarkådan, hvilken är betydligt svagare venstervridande.

Digitized by Google

Någon högervridande kåda har ej anträffats.

I belysning af dessa undersökningar framstår den vanligast förekommande kådan såsom den, hvilken trädet normalt producerar. Hartssaften har i detta fall, när den utrunnit, troligen varit rikt blandad med terpentinolja, hvilket gjort, att en del af de i luften bildade syrorna hållits i lösning och af denna orsak fort oxiderats. Oxidationsprodukterna utgöra därför ock minst 50 % i denna kåda.

Den i gulhvita massor utanpå barken sittande kådan synes vara en mellanform mellan den förra och vinterkådan.

I den hårda gula och genomskinliga kådan hafva hartssyrorna antagligen från början varit fullständigt lösta i terpentinolja och därför hastigt oxiderats och hindrats att kristallisera.

Förekomsten af flere hartssyror i kådan behöfver ej hafva någon betydelse för denna och har sin sannolika förklaring däri, att de härstamma från olika växtceller, hvars sekretafsöndringar de kunna sägas vara, men det kan ock hända, att bakom de hittills iakkttagna olikheterna i vridningsförmåga och löslighet ligga andra, särskildt i antiseptiskt hänseende, som göra dem nyttiga i kådan för växten.

---

4. Experimentell del.

Framställning af α- och β-kolofonsyror.

Ur en blandning af kåda från flera träd (sommarkåda), hvilken af sig själf utflutit, afdestillerades terpentinoljan med vattenånga. Terpentinhalten i kådan, hvilken dock efter insamlandet under en längre tid förvarats i öppet kärl, utgjorde endast omkring 6 procent af kådans vikt.

Terpentinoljan torkades och renades från oxidationsprodukter genom destillation öfver metallisk natrium, då en fullt vattenklar produkt erhölls. Utbytet af terpentinolja sjönk härigenom till 5 procent. Denna rena oljas kokpunkt låg mellan 158°—168°. Dess spec. vikt var 0,866 och spec. vridningsförmåga $[\alpha]_D = -10,61°$.

Denna terpentinolja skall enligt KURILOFF[1] innehålla in-

[1] J. pr. Ch. [II] 45, 123. Vid sina undersökningar har KURILOFF utgått dels från en af honom själf ur grankåda framställd terpentinolja och

Digitized by Google

aktiv pinén och *l-isoterpén*, hvilka han genom fraktionerad destillation framställt.

Återstoden af kådan, sedan terpentinolja afdestillerats — hartset — utgjordes af en oklar, grågul hård massa. Redan under 100° mjuknar det, men smälter klart först vid omkring 140°. Efter stelnandet liknar det vanligt kolofonium. Färgen är dock mörkare, beroende därpå att den själfutflutna grankådan innehåller så mycket oxidationsprodukter. Dessa produkter göra ock, att hartset vid klarsmältningen starkt pöser.

Behandlas hartset med petroleumeter, afskiljes större delen af nämnda oxidationsprodukter, under det att hartssyrorna lösa sig. Ett fullständigt afskiljande af oxidationsprodukterna ur hartset genom dettas behandling med petroleumeter erbjuder dock svårigheter, enär hartset ännu alltid innehåller något terpentinolja äfvensom vissa andra oljor, hvilka, lösta i petroleumeter, göra, att denna utlöser en del af oxidationsprodukterna. Det vill ock synas, som om hartssyrornas lösning i petroleumeter skulle kunna lösa oxidationsprodukterna.

I etylalkohol och kloroform löser sig hartset så fullständigt, att endast rester af barr, mossa och kvistar synas återstå. Eter och metylalkohol lösa däremot icke vissa af oxidationsprodukterna, men förhålla sig i öfrigt till hartset liksom etylalkoholen och kloroformen. Efterlösningen är betydligt ljusare än de andra lösningarna.

För framställning af kolofonsyrorna behandlades hartset, torkadt och finpulvriseradt, upprepade gånger med petroleumeter vid vanlig temperatur eller under uppvärmning. Från lösningen afdestillerades sedan petroleumetern. För att ur återstoden aflägsna de lösta oxidationsprodukterna, hvilka förhindra hartssyrornas kristallisation, underkastades återstoden en fraktionerad vakuumdestillation [2].

---

dels från en handelsvara af densamma. I förra fallet erhölls jämte pinén en fraktion, hvars kokpunkt och spec. vikt nära motsvara den af ATTERBERG upptäckta *sylvestrenens*, men som var lika mycket venstervridande som denna är högervridande. Ett af nämnda fraktion framställdt diklorhydrat hade dock en betydligt lägre smältpunkt än den motsvarande föreningen af *d*-sylvestren. KURILOFF anser därför, att ifrågavarande fraktion endast var isoterpén, som ännu innehöll pinén, men kunde på grund af för litet materiel ej fullständigt rena densamma. I LANDOLT: *Das Opt. Dreh.* s. 548 upptas därför, enligt KURILOFF, med orätt grankådan innehålla *l*-sylvestren.

Frågan hvilka terpener, som verkligen finnas i grankådans terpentinolja, synes därför ej fullt klar. Så snart tillräckligt materiel därtill erhållits, kommer undersökningen af denna terpentinolja att af oss fortsättas.

[2] Denna afsåg ursprungligen — innan vi ägde kännedom om, att oxidationsprodukter funnos i lösningen — att aflägsna terpentin- och hartsolja.

Digitized by Google

Vid destillation i vakuum — omkr. 20 mm. — erhölls den hufvudsakligen hartssyreförande fraktionen mellan 250° —300°. Under 250° öfvergick, utom ännu kvarvarande petroleumeter och terpentinolja, äfven andra oljor af okänd sammansättning samt något hartssyror. Oxidationsprodukterna jämte en del hartssyror kvarstannade i retorten såsom en klar mörk massa. När temperaturen stigit till 250°, sublimerade syrorna såsom hvit rök, hvilken i förlaget afsatte sig som ett hvitt kristallbeslag. Alltefter som temperaturen steg, erhölls ett flytande destillat, som stelnade till en praktfull klar gul massa. Denna massa löstes i minsta mängd petroleumeter i värme. Vid lösningens afsvalning eller om petroleumetermängden var för ringa redan under uppvärmningen, afsatte sig rikligt med kristaller af hartssyra. Denna kristallisation kan emellertid icke ensamt hafva berott på oxidationsprodukternas aflägsnande, hvilket framgick af följande försök.

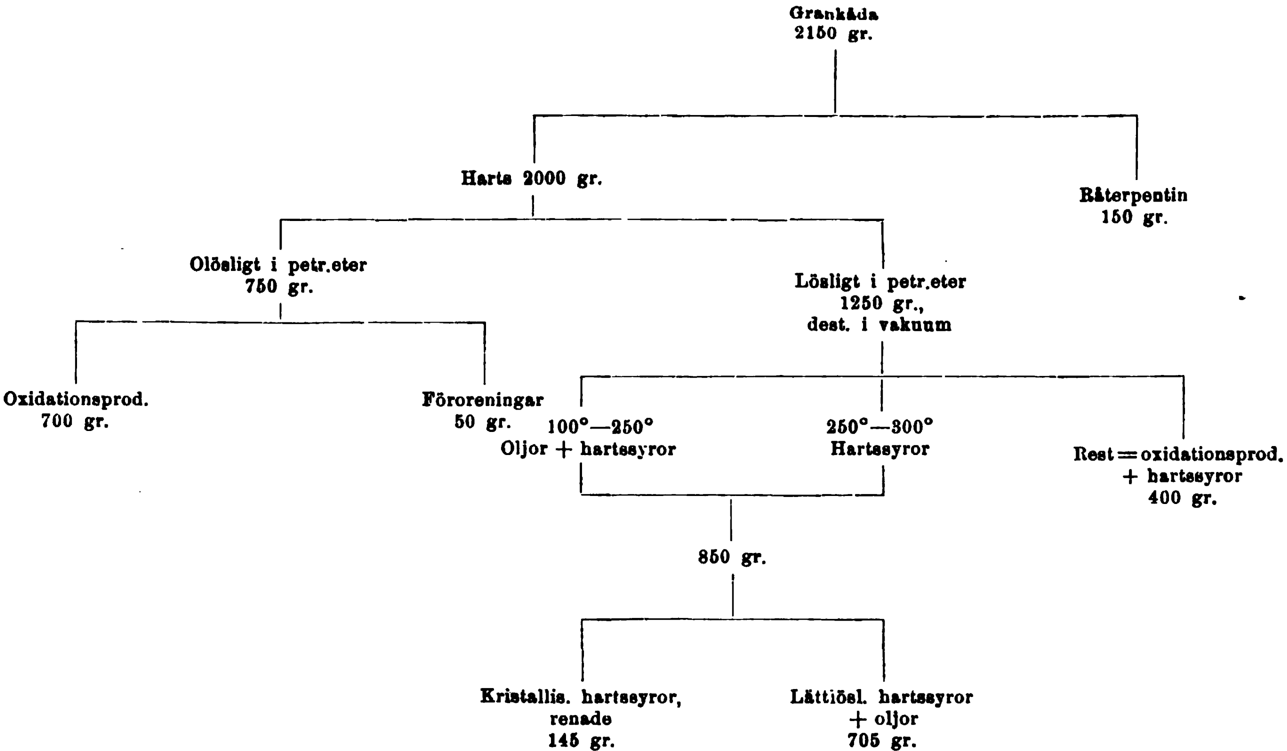
Ur en hartslösning, som erhållits på enahanda sätt som den lösning, hvilken underkastats vakuumdestillation, bortskaffades oxidationsprodukterna så godt som fullständigt genom behandling med en stor mängd petroleumeter. Sedan petroleumetern blifvit afdestillerad å vattenbud, återstod liksom förra gången en gul halfflytande, men nu betydligt ljusare massa. Denna fick i kolsyreatmosfär vidare afdunsta, men först efter 6 à 7 veckor hade kristallisation ägt rum. Sedan massan genom afdunstningen blifvit ännu segare, fortgick kristallisationen äfven i luften. Samtidigt hade naturligtvis ock oxidationen pågått, men till följd af massans seghet förhindrats att nedtränga så synnerligen djupt. Den på detta sätt i stora bladformade kristaller, erinrande om en blandning af sapinsyrorna, erhållna substansten är ännu icke undersökt.

Att vid destillationen i vakuum en del oljor bortskaffats kan ej heller hafva orsakat nämnda kristallisation, ty särskilda försök hafva visat, att resultatet blir ungefär detsamma, äfven om den oljeförande fraktionen ej afskiljes vid destillationen. (Så var fallet vid försök tab. I).

Det återstår därför endast att anse kristallisationen såsom en följd af upphettningen, i det att genom denna någon af hartssyrorna omvandlats i en svårlösligare isomer syra.

Digitized by Google

Tabell I.


Grankåda
2150 gr.
Harts 2000 gr.
Råterpentin
150 gr.
Olösligt i petr.eter
750 gr.
Lösligt i petr.eter
1250 gr.,
dest. i vakuum
Oxidationsprod.
700 gr.
Föroreningar
50 gr.
100°—250°
Oljor + hartssyror
250°—300°
Hartssyror
Rest = oxidationsprod.
+ hartssyror
400 gr.
850 gr.
Kristallis. hartssyror,
renade
145 gr.
Lättlösl. hartssyror
+ oljor
705 gr.

Kristallerna renades genom tvättning med petroleumeter, tills ett fullkomligt hvitt kristallmjöl erhållits, hvarvid dock en stor del af kristallerna löste sig. Ur tvättvätskan afsatte sig visserligen åter en del kristaller, men de lättlösligaste af dessa äfvensom moderlutens syror kunde ej på detta sätt utvinnas. Anmärkas bör emellertid, att under framställningen, isynnerhet vid kristallisationen ur den varma lösningen, en liflig oxidation pågick, hvilkens produkter voro i hög grad ägnade att förhindra kristallisationen.

Till förtydligande af gången vid framställningen samt för att gifva ett begrepp om mängden af de olika ämnen, som erhöllos, meddelas omstående tabell I.

Hartsets procentiska sammansättning var således ungefär följande:

Hartssyror + oljor	42.5	°/o
Oxidationsprodukter	55.0	»
Föroreningar	2.5	»

Mängden af oxidationsprodukter, som löser sig i petroleumetern, står — såsom redan förut antydts — i omvändt förhållande till den använda mängden petroleumeter. Vid ofvannämnda försök utlöstes icke mindre än 62 °/o af hartset med petroleumeter. Vid ett annat tillfälle åter utlöstes endast 30 °/o; resten efter vakuumdestillationen var då ock obetydlig.

Den erhållna kristalliniska hartssyreblandningen löste sig lätt i alla för hartser vanliga lösningsmedel. Specifika vridningsförmågan för den vid förutnämnda försök (tabell I) erhållna kristalliniska syreblandningen var $[\alpha]_D = + 28.14°$. Smältpunkten för densamma var 168°—172°.

Det var alltså tydligt, att blandningen innehöll en högervridande syra.

Efter några omkristalliseringar ur alkohol erhöllos stora prismaformade kristaller, som voro svagt venstervridande, men efter ytterligare omkristalliseringar steg vridningsförmågan. Samtidigt steg äfven smältpunkten.

På detta sätt kan man erhålla α-kolofonsyra med en vridningsförmåga af omkring $[\alpha]_D = -50°$ och som smälte skarpt vid 198°—199°. Dock kan vid denna smältpunkt syrans vridningsförmåga äfven vara lägre. När syran börjar närma sig denna renhetsgrad, äro kristallerna ej så skarpa

utvecklade som tidigare, och slutligen erhållas ej längre några genomskinliga kristaller utan hvita fjäderformade kristallskelett. Enahanda förhållande inträder vid kristallisation i vakuum eller om i stället för 95 % etylalkohol (denaturerad med eter) absolut etylalkohol eller metylalkohol användes såsom lösningsmedel. Vid lösning med tillhjälp af svag uppvärmning uppnåddes enahanda slutresultat, dock att oxidationen i detta fall något påskyndades, därvid kring kristallisationskärlets kanter afsatte sig produkter af oxidationen som en gul, klibbig massa.

Vid kristallisation i vakuum framträdde icke någon sådan afsättning.

Ur moderlutarna till α-kolofonsyran erhölls den lättlösliga β-kolofonsyran.

Utom de båda kolofonsyrorna förekomma i den efter vakuumdestillationen erhållna syreblandningen sannolikt äfven rester af sapinsyrorna.

Analyser.

En blandning af hartssyror, framställd genom vakuumdestillation på ofvan angifna sätt, omkristalliserades ur isättika. Den kristalliserade därvid i stora rektangulära blad. Smältpunkten för dessa låg omkring 167° och en lösning af desamma var svagt vänstervridande. Vid analys af dessa kristaller erhöllos nedanstående värden, som öfverensstämma med formeln $C_{20}H_{30}O_2$. De i blandningen ingående kolofonsyrorna böra därför äfven motsvara denna formel.

De pulvriserade kristallerna lufttorkades endast före analysen med undantag af de till elementaranalys II använda, hvilka först smältes.

Elementaranalys:

I 0,3020 gr. förbrände till 0,8792 gr. CO_2 och 0,2610 gr. H_2O.
II 0,1935 » » » 0,5633 » » » 0,1794 » »

	I procent:		beräknadt för
	I	II	$C_{20}H_{30}O_2$:
C	79,40	79,39	79,47
H	9,60	10,29	9,93
O	11,00	10,32	10,60

Digitized by Google

Molekylarvikten bestämdes enligt ROULTS frysmetod med isättika som lösningsmedel, hvarvid erhöllos följande resultat:

	Gr. substans i 100 gr. isättika.	Fryspunktens sänkning.	Molekylarvikt. Funnen.	Beräkn. för $C_{20}H_{30}O_2$:
I	1,9634	0,253	302,6	302,0
II	1,4766	0,198	290,8	—

Syretalet bestämdes genom att till den i etylalkohol lösta substansen sätta $\frac{n}{2}$ alkali i något öfverskott och omedelbart återtitrera med $\frac{n}{2}$ saltsyra med fenolftalein som indikator; och erhöllos därvid följande värden:

	Gr. substans.	Kbcm. $\frac{n}{2}$ KOH.	Syretal. Funnet.	Beräkn. för $C_{20}H_{30}O_2$:
I	0,7787	5,136	184,8	185,7
II	0,6266	4,157	186,0	—

Ett värde å syretalet nära det teoretiska erhölls ock, då ett prof upphettades med öfverskott af $\frac{n}{2}$ alkali. Något saponifikationstal äga syrorna således icke.

Beräknas molekylarvikten ur de funna syretalen, blir densamma:

I 301,2
II 303,0.

Hur lätt syrorna oxideras, framgår däraf, att, när samma substans efter ett par veckor ånyo analyserades, andra värden erhöllos.

0,2914 gr. förbrände till 0,8392 gr. CO_2 och 0,2480 gr. H_2O.

C	78,56 %
H	9,45 »
O	11,99 »

Ett annat prof, som förbrändes med blykromat tillsammans med kopparoxid, gaf enahanda resultat.

Det är därför påtagligt, att, såsom förut antydts, då vid tidigare undersökningar å abietinsyra afvikande resultat erhållits, detta har berott därpå, att syran varit oxiderad.

Digitized by Google

Spaltning af α- och β-kolofonsyrorna.

Genom sin olika löslighet kunna α-kolofonsyran och β-kolofonsyran åtskiljas. α-kolofonsyran är i alla hittills försökta lösningsmedel — petroelumeter, isättika, metylalkohol, etylalkohol, eter och aldehyd — den svårlösligaste, och detsamma tyckes förhållandet vara med hennes salter.

Spaltningens förlopp vid fraktionerad kristallisation eller genom blott behandling med lösningsmedlet utröntes genom undersökning af smältpunkten och vridningsförmågan hos den erhållna substansen. Smältpunkten kan till följd af syrornas hastiga oxidation ibland vara vilseledande (jfr tabell IV), hvarför dess bestämmande enbart ej är tillräckligt.

För de polarimetriska bestämningarna användes en LIPPICH-LANDOLTS polarimeter med tredeladt synfält. Lösningsmedlet har alltid varit etylalkohol, där ej annat förhållande angifvits.

Någon inverkan af koncentrationen på specifika vridningen har ej kunnat iakttagas, och äfven om vid en förnyad noggrann undersökning af de rena syrornas vridningsförmåga en sådan inverkan möjligen kan påvisas, har detta vid bestämmandet af spaltningens förlopp ej någon betydelse. I allmänhet, där icke af brist på material en mindre koncentration måst användas, har denna varit 1 à 2 gr. pr 100 kbcm.

Smältpunkten bestämdes på vanligt sätt genom att substansen i ett kapillärrör upphettades i svafvelsyra. Det visade sig därvid, att smältpunkten blef något olika, om upphettningen skedde raskt eller långsamt. I senare fallet erhöllos vanligen lägre värden, beroende därpå, att substansen under försöket något litet oxiderades. För att undvika detta nedsänktes kapillärröret med profvet i svafvelsyra först sedan denna upphettats till ett par grader lägre än profvets smältpunkt, hvilken temperatur genom förförsök utrönts. Därefter stegrades temperaturen sakta. Temperaturen aflästes å en fraktionstermometer i svafvelsyran. Svafvelsyran hölls under försöket i ständig omröring.

Spaltning med petroleumeter.

En syreblandning, 130 gr., som utkristalliserat ur petroleumeter (= tvättvätska sid. 20), behandlades i skakapparat med 200 à 300 kbcm. petroleumeter åtta särskilda gånger, hvarje gång under ungefär 12 timmar. Samma substans

Digitized by Google

extraherades äfven två gånger (Tab. II, Behandl. 7 och 8) med petroleumeter vid 60°.

Tabell II.

Gr. substans	Behandlingar med petr. eter	Smältpunkt	$[\alpha]_D$
130	0	—	—
—	4	158°—166°	—
—	6	—167°	—
—	7	162°—167½°	—
70	8	167°—171°	—
60	9	168°—173°	—3,8°
48	10	172°—175°	—6,8°

I petroleumeter är således skillnaden mellan de båda syrornas löslighet ej synnerligen stor. Stegringen af smältpunkten går jämnt, men ganska långsamt.

Etylalkohol som spaltningsmedel.

En syreblandning, sådan den erhålles af fraktion 250°—300° genom behandling med petroleumeter (sid. 20), löser sig lätt i alkohol, men lösligheten aftar i samma mån substansen genom fraktionerad kristallisation blir vänstervridande. I varm alkohol löser den sig dock fortfarande lätt. För att öka lösligheten och äfven påskynda afdunstningen kan litet eter tillsättas alkoholen. Till det i tab. III och IV återgifna försöket användes som lösningsmedel etylalkohol och fick afdunstningen ske i vakuum. De två första fraktionerna (n:r 2 och 3) äro dock tillkomna genom behandling med varm petroleumeter (af n:r 1 och 2). Af fraktion 3 användes för försöket endast en mindre del, hvarför spaltningen ej kunde drifvas så långt.

Digitized by Google

Tabell III.

Fraktion 250°—300°
1

Kristaller | Moderlut

$[\alpha]_D = +16{,}84°$
Smp. 172°—176°
2

$[\alpha]_D = +20{,}11°$
Smp. 169°—178°
12

$[\alpha]_D = +15{,}14°$
Smp. 175°—179°
3

$[\alpha]_D = +19{,}70°$
Smp. 166°—171°
13

$[\alpha]_D = +4{,}66°$
Smp. 183°—186°
4

$[\alpha]_D = +9{,}42°$
Smp. 178°—182°
6

$[\alpha]_D = +21{,}07°$
Smp. 160°—165°
7

$[\alpha]_D = -7{,}38°$
Smp. 185°—190°
5

$[\alpha]_D = +14{,}7°$
Smp. 170°—178°
8

$[\alpha]_D = +24{,}1°$
9

$[\alpha]_D = +22{,}70°$
Smp. 168°—173°
10

$[\alpha]_D = +13{,}0°$
11

Digitized by Google

Tabell IV.

Fraktionerna (tab. III) ordnade efter smältpunkt.

Fraktion	Smältpunkt	$[\alpha]_D$
7	160°—165°	+ 21,07°
13	166°—171°	+ 19,70°
10	168°—173°	+ 22,70°
12	169°—173°	+ 20,11°
8	170°—178°	+ 14,70°
2	172°—176°	+ 16,84°
3	175°—179°	+ 15,14°
6	178°—182°	+ 9,42°
4	183°—186°	+ 4,66°
5	185°—190°	— 7,38°

Resultaten af ett annat spaltningsförsök, där lösningsmedlet äfven var etylalkohol, men där afdunstningen skedde i luften, framgå af tabell V, i hvilken äfven mängden af den erhållna substansen finnes angifven.

Tabell V.

Fraktionens n:o	Gr. substans	$[\alpha]_D$	Smältpunkt
1	50	+ 14,07°	175°—180°
2	15	+ 2,65°	175°—178°
3	6	— 10,73°	187°—190°
4	2	— 21,81°	192°—195°
5	1	— 27,62°	195°—197½°
6	0,2	— 36,53°	196°—198°

Det förefaller egendomligt, att smältpunkten för den sista fraktionen (6) är endast ett par grader lägre än den vid andra försök högst iakttagna, under det att specifika vridningen är så låg. De vid smältpunktens bestämmande förda anteckningarna anföras här fullständigt.

	I.	II.	II omsmält.
Nedsänknings-temp. .	190°	194°	196°
Sintrings- » .	194°	—	—
Subst. börjar smälta .	196°	196°	198°
» fullständigt smält	198°	198½°	198½°
Smältans färg	färglös	färglös	svagt gul
Smältan stelnar . . .	kristalliniskt	kristalliniskt	kristalliniskt

Digitized by Google

En vid ett annat tillfälle ur alkoholisk lösning i hvita fjäderformade kristallskelett erhållen α-kolofonsyra gaf andra värden. Specifika vridningsförmågan var för denna betydligt högre, nämligen

$$c = 0{,}5926$$
$$l = 2$$
$$\alpha = -\ 0{,}60^\circ$$
$$[\alpha]_D = -\ 50{,}6^\circ$$

Denna syra smälte skarpt vid 198°—199°.

Ett ännu högre värde å vridningsförmågan för denna syra erhölls först genom att för spaltningen begagna sig af de två syrornas ammoniumsalters olika löslighet.

Syrornas förhållande i en lösning af utspädd alkohol.

En syreblandning (smältpunkt 167°—172°) löstes under svag uppvärmning i 77 % alkohol. Vid afsvalning erhöllos små kristaller dels i form af triangelblad och dels prismaformade. Smältpunkten för de förra var 168°—171°. De prismaformade kristallerna åter kunde ej fullständigt skiljas från de triangelformade, hvarför smältpunkten bestämdes för en blandning af de båda kristallformationerna. Den låg vid 172° —176°.

Spaltning med tillhjälp af ammoniumsalter.

En blandning af syrorna (smältpunkt 167°—172°) gaf vackert kristalliserande ammonium- och bariumsalter.

Ammoniumsalterna äro sura salter och framställas genom att till en lösning af syrorna i alkohol sätta ammoniak i öfverskott och utspäda med vatten. Salterna kristallisera i långa böjliga nålar. Vid omkristallisering ur utspädd alkohol måste ammoniak tillsättas.

Bariumsalt, neutralt, framställes genom att i varm alkoholisk lösning mätta syran med bariumhydrat. Saltet utfaller efter afsvalning i nålar. För att jämföra spaltningsförmågan hos dessa två salter gjordes följande undersökning.

Af en syreblandning $[\alpha]_D = -\ 13{,}05^\circ$ framställdes de båda salterna. Syreblandningenta omkrislliserades en gång ur alkohol, hvarefter vridningsförmågan för alla tre substanserna undersöktes, bariumsaltet i aldehydlösning, de båda andra i alkoholisk lösning; och erhöllos därvid följande resultat:

Digitized by Google

Tabell VI.

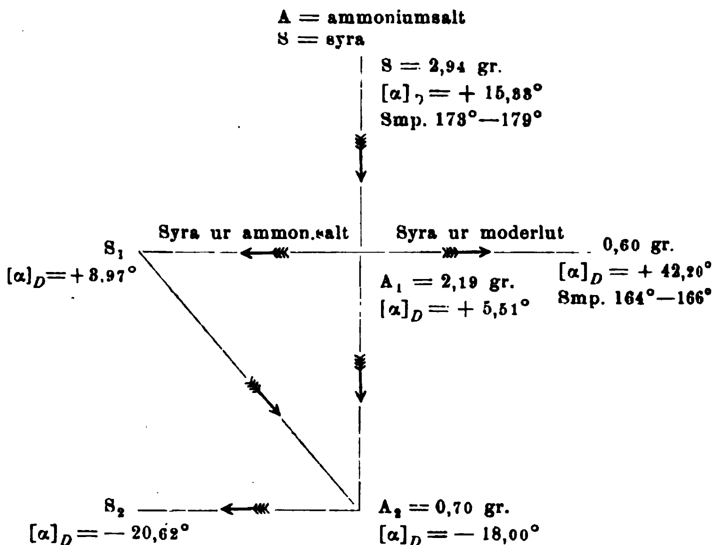
	Ammonium-salter	Barium-salter	Syreblandningen omkristalliserad en gång
$[\alpha]_D =$	— 20,65°	— 17,52°[1]	— 17,02°

Ur ammoiumsalterna frigjordes syrorna genom att lösa salterna i alkohol och fälla med saltsyra och vatten. Syrorna befunnos vara starkare vänstervridande än salterna.

Bariumsalterna voro mycket svårlösliga och kunde därför ej gärna användas till spaltning. De undersöktes vid detta tillfälle ej vidare.

Ammoniumsalterna lämpade sig således bäst för spaltningen. Fullt tydligt blef detta dock ej förr än vid undersökningen jämväl utbytet blifvit bestämdt (Tab. VII).

Tabell VII.



Ur en del af ammoniumsalterna frigjordes syrorna, torkades i vakuum och polariserades. Ammoniumsalterna sugfiltrerades och torkades mellan filtrerpapper. Vid omkristallisering af ammoniumsalterna medtogs äfven — såsom tabellen angifver — den ur samma salter frigjorda syreblandningen.

[1] c = 0,428.

Fördelen att använda ammoniumsaltet framgår vid jämförelse mellan de i denna tabell och de i tab. V angifna siffror; och visar sig härvid, att vridningsdifferensen utgör, efter tre omkristallisationer, n:r 1—4 tab. V, 38,88°, men efter endast två omkristallisationer, s—s_2 tab. VII, 35,95°, under det att utbytet utgör, i förra fallet 4 % och i senare fallet icke mindre än 23 %.

Den ringa mängden substans tillät ej flera omkristallisationer.

Vid nästa försök (tab. VIII) användes en redan vänstervridande syreblandning, och erhöllos därvid följande resultat:

Tabell VIII.

(Innefattar äfven de i tab. VII ingående tal.)

A = ammoniumsalt.
s = syra (ur ammoniumsalt frigjord syra betecknas med samma siffra som saltet).

	$[\alpha]_D$ A_1—A_{10}	$[\alpha]_D$ s—s_5	Smältpunkt s—s_5
— s	—	+ 15,83°	173°—179°
A_1 s_1	+ 5,51°	+ 3,97°	—
A_2 s_2	— 18,00°	— 20,62°	—
A_3 s_3	— 25,27°	— 33,24°	175°—180°
A_4 s_4	— 43,17°	— 45,85°	177°—182°
A_5 s_5	— 59,21°	— 59,41°	177°—182°
A_6 —	— 63,88°	—	—
A_7 —	— 69,08°	—	—
A_8 —	— 71,13°	—	—
A_9 —	— 75,14°	—	—
	(c = 0,434)	—	—
A_{10} —	— 74,81°	—	—
	(c = 0,274)	—	—

Den frigjorda syreblandningen var starkare venstervridande än blandningen ammoniumsalter. Differensen höll sig dock icke konstant. Den steg till ett maximum, aftog därefter och närmade sig noll vid omkr. 60°. Antagligen blir förhållandet därefter omvändt, så att differensen blir negativ. Med antagande af endast två syror i blandningen låter sig

Digitized by Google

Tabell IX.

s $[\alpha]_D = + 28{,}14^\circ$

$[\alpha]_D = + 15{,}10^\circ$ A_1 Kristaller Moderlut s_1 $[\alpha]_D = + 38{,}10^\circ$

$[\alpha]_D = + 10{,}61^\circ$ $[\alpha]_D = + 46{,}56^\circ$ $[\alpha]_D = + 42{,}33^\circ$

A_2 A_{25} A_{26} A_{27} A_{28} s_2

$[\alpha]_D = + 32{,}96^\circ$

$[\alpha]_D = + 26$ $[\alpha]_D = + 45{,}28^\circ$ $[\alpha]_D = + 49{,}08^\circ$ $[\alpha]_D = + 49{,}7^\circ$

$[\alpha]_D = \pm 0{,}00$ A_{29} A_{30} A_{31} A_{32} A_{33} s_3

A_3

$[\alpha]_D = + 17^\circ$ $[\alpha]_D = + 26{,}7^\circ$

(Forts. tab. X).

$[\alpha]_D = + 52{,}3^\circ$

A_4 s_4 s_5 s_6

$[\alpha]_D = + 31{,}76^\circ$ $[\alpha]_D = + 48{,}4^\circ$

Digitized by Google

detta förhållande ej förklaras. Antager man däremot, att tre eller fyra syror varit närvarande, blir förklaringen lätt.

Specifika vridningsförmågan för s_5 (tab. VIII) $[\alpha]_D = -59{,}41^\circ$ bestämdes vid en koncentration $c = 0{,}951$. Detta är, som förut nämnts, det hittills funna högsta värdet för α-kolofonsyran. Smältpunkten för samma substans är låg, troligen till följd af oxidation.

I tabellerna IX och X återges en serie spaltningsförsök, hvilka särskildt afsågo framställandet af β-kolofonsyran; och användes därvid såsom spaltningsmedel fortfarande ammoniumsalter.

Tabell X.

(Forts. af tab. IX).

		$[\alpha]_D$ $A_3 - A_{24}$	$[\alpha]_D$ $A_{14} - A_{19}$	Gr. substans
A_3		± 0,00°	—	—
A_4		— 4,22°	—	—
A_5		— 10,08°	—	—
A_6		— 11,7°	—	—
A_7		— 15,2°	—	—
A_8		— 22,1°	—	—
A_9		— 29,4°	—	—
A_{10}	A_{14}	— 32,6°	— 34,1°	—
A_{11}	A_{15}	— 40,7°	— 44,7°	—
A_{12}	A_{16}	— 42,7°	— 49,4°	—
A_{13}	A_{17}	— 60,9°	— 53,8°	—
	A_{18}	—	— 56,8°	—
	A_{19}	—	— 59,7°	—
A_{20}		— 57°	—	7
A_{21}		— 62,6°	—	6
A_{22}		— 58,8°	—	5
A_{23}		— 59,6°	—	4
A_{24}		— 58,6°	—	3

A_{10} delades, hvarefter den ena delen förenades med A_{14}, ett från annat utgångsmateriel erhållet ammoniumsalt. Båda omkristalliserades sedan hvar för sig, tills de i A_{20} återförenades.

Digitized by Google

Specifika vridningsförmågan för s_6 (tab. IX) $[\alpha]_D = + 52{,}2°$, som är det hittills funna högsta värdet för β-kolofonsyran, bestämdes vid en koncentration, $c = 0{,}421$. Syran utkristalliserade mycket långsamt och icke förr än vätskan afdunstat till nära torrhet. Smältpunkten för syran bestämdes icke, ty det var tydligt, på grund af syrans svagt gula färg, att den delvis oxiderats. För s_4 (tab. IX), hvilken tycktes vara mindre oxiderad, låg smältpunkten vid 168°—173°.

Värdena å spec. vridningsförmågan för ammoniumsaltet A_{33} och för den ur samma moderlut fällda syran s_3 äro ungefär lika. Detta får dock ej tydas, som skulle gränsen för spaltningen här vara uppnådd. Sannolikare är, att storleksförhållandet mellan saltets och syrans vridningsförmåga vid denna tidpunkt kasta om.

α- och β-kolofonsyrorna hafva kristallografiskt undersökts af H. BÄCKSTRÖM.

Då denna undersökning å α-syran företogs redan i början af detta arbete, innan syrornas optiska förhållanden blifvit föremål för närmare studium, saknas tyvärr uppgift rörande den kristallografiskt undersökta syrans spec. vridningsförmåga. Vid jämförelse med en senare framställd syra, hvars spec. vridningsförmåga var omkring $[\alpha]_D = — 50°$, visade sig endast en ringa olikhet i vinkelvärden.

»Kristallografisk undersökning af α-kolofonsyra, krist. ur alkohol.

Substansen kristalliserar i färglösa, snedt afskurna prismor, hvilka tillhöra det *monoklina kristallsystemets sfenoidiska klass*, eller samma klass som rörsocker, vinsyra m. fl. i lösning cirkularpolariserande ämnen.

Axelförhållande: $a : b : c = 1{,}1282 : 1 = 0{,}9716$; $\beta = 71° 24'$.

Uppträdande ytor: $\{100\}$, $\{110\}$, $\{1\bar{1}0\}$, $\{\bar{1}11\}$, $\{001\}$, $\{011\}$.

Digitized by Google

Vinkeltabell:

	Mätt	Beräknadt
(100):(110)	= 46° 55′*	—
(110):(1$\bar{1}$0)	= 93° 49½′	93° 50′
(001):(100)	= 71° 24′*	—
(001):(110)	= 77° 47′	77° 24′ 58″
($\bar{1}$11):($\bar{1}$10)	= 42° 56′	43° 6′ 2″
($\bar{1}$11):($\bar{1}$00)	= 67° 50′	67° 41′ 22″
($\bar{1}$11):(001)	= 59° 29′*	—
(011):($\bar{1}$11)	= 35° 13′	35° 52′ 50″
(011):(100)	= 76° 46′	76° 25′ 48″
(011):(110)	= 48° 50′	49° 4′ 47″

Kristallytornas beskaffenhet lämnade, oaktadt flere omkristalliseringar, åtskilligt öfrigt att önska, hvarför ofvan anförda mätningar endast äro medelmåttigt noggranna; särskildt gäller detta {011}.

Kristallerna äro prismatiska efter vertikalaxeln och nästan alltid därjämte tafvelformiga efter {100}. På ändarna förekommer {11$\bar{1}$} resp. {$\bar{1}$11} snedt afskärande. Jämte sfenoidytorna förekommer rätt ofta tredje pinakoiden {001}, såsom en liten yta. Ett par gånger har äfven på kanten mellan (100) och ($\bar{1}$11) en smal afstympning observerats, som visade sig vara (011).

I konvergent polariseradt ljus ser man på (100) att en optisk axel utkommer strax utanför synfältet. De optiska axlarna ligga i (010). Utsläckningen är på (100) parallel med vertikalaxeln, på (110) gör den därmed en vinkel af cirka 11°.

Helge Bäckström.»

De af β-kolofonsyran undersökta kristallerna voro mindre väl utvecklade, hvarför någon fullständig kristallografisk undersökning ej företagits. Spec. vridningsförmågan för en lösning af dessa kristaller var $[\alpha]_D = +31°$.

Resultatet af undersökningen är redan förut omnämndt (sid. 13).

Digitized by Google

Förhållande vid upphettning.

Högervridande syreblandning.

Af en syreblandning (s_5 tab. IX), hvars vridningsförmåga var $[\alpha]_D = + 48.47°$, löstes 0.9 gr. i alkohol och upphettades i tillsmält rör, hvarur luften utdrefs med kolsyra, till 100° under 28 timmar.

Syrorna utfälldes därefter och torkades i vakuum öfver fosforsyreanhydrid, hvarefter spec. vridningsförmågan bestämdes $[\alpha]_D = + 48.59°$.

2 gr. af en syreblandning, $[\alpha]_D = + 30.34°$, destillerades i 19 mm:s vakuum. Kokpunkten var då 255°—260°. Syrornas vridningsförmåga efter destillationen: $[\alpha]_D = + 34.05°$.

Destillatet från föregående destillation destillerades ännu en gång i vakuum med samma konstanter som förra gången. Spec. vridningsförmågan var då: $[\alpha]_D = + 34.16°$.

En ringa förhöjning hos vridningsförmågan inträder således vid upphettning. Stegringen tyckes motsvara en viss temperatur (och tryck) och håller sig konstant vid denna temperatur.

Venstervridande syreblandning.

Vridningsförmåga och smältpunkt hos syreblandningen voro före försöket:

$$[\alpha]_D = -17.02°.$$

Smältpunkt = 174° — 178°.

Syreblandningen destillerades fyra gånger i vakuum. Efter hvarje destillation undersöktes destillatet (Tab. XI).

Tabell XI.

Destillationens n:r	Gr. substans, som destillerades.	Tryck i mm.	Kokpunkt	Temp., när destillationen afbröts	Destillatets smältpunkt	Destillatets $[\alpha]_D$
1	7.0	12.0	245°—246°	248°	174°—177°	— 8.70°
2	5.5	13.5	260°—275°	280°	170°—175°	— 3.59°
3	5.0	14.0	246°—250°	250°	170°—175°	— 3.35°
4	—	12.5	245°—247°	—	166°—174°	— 3.24°

Digitized by Google

Återstoden efter första destillationen utgjorde 0.63 gr. Vid dennas behandling med petroleumeter utföll en ringa mängd oxidationsprodukter. Vid de följande destillationerna var resten obetydlig. Här äger alltså ett förhållande rum, motsatt det, som inträder vid upphettning af en högervridande syreblandning. Sedan vridningsförmågan hos den venstervridande syreblandningen raskt aftagit under de två första destillationerna, håller den sig nära konstant vid de två följande.

Af den till de polarimetriska undersökningarna använda substansen efter destillationerna n:r 2—4 (tab. XI) framställdes ammoniumsaltet, hvilket sedan spaltades genom omkristallisation (Tab. XII).

Tabell XII.

A

$[\alpha]_D = -3{,}39°$ (medeltal)

$[\alpha]_D = -7{,}85°$
$A_1 = 1{,}17$ gr.

S_1
$[\alpha]_D = +45{,}04°$

0,80 gr.

$[\alpha]_D = -12{,}5°$
$A_2 = 0{,}706$ gr.

S_2
$[\alpha]_D = +25{,}8°$

$[\alpha]_D = -20{,}6°$
$A_3 = 0{,}5$ gr.

$[\alpha]_D = -23{,}5°$
$A_4 = 0{,}43$ gr.

Den ur A_1 frigjorda syreblandningens specifika vridningsförmåga var $[\alpha]_D = -6.55°$, således mindre än saltets. Jämför man detta resultat med de i tab. VIII erhållna, så synes det sannolikt, att ammoniumsaltet af α-kolofonsyran är mer venstervridande än syran. Om denna syras ammoniumsalts spec. vridning är $[\alpha]_D = -75°$ (tab. VIII), behöfver detta alltså icke betyda, att den i saltet ingående syrans spec. vridningsförmåga är mycket större än den på direkt väg framställda syrans, nämligen $[\alpha]_D = -59°$.

Digitized by Google

Salter.

Som förut nämnts, framställdes ur en syreblandning några salter för att med deras tillhjälp söka åtskilja de olika syrorna. Den härtill användna syreblandningen smälte vid 167°—172°. Dess vridningsförmåga blef tyvärr icke bestämd. men kan på grund af antalet omkristalliseringar antagas hafva varit svagt positiv.

De första försöken gällde framställandet af kalium och natriumsalterna, men då det visade sig, att några neutrala kristalliserande salter med dessa metaller ej kunde erhållas, gjordes försök med ammonium-, barium- och kalciumsalternas framställande. Då det emellertid af senare försök framgick, att med ammoniak erhålles ett lätt kristalliserande surt salt, är det antagligt, att äfven kalium och natrium gifva sura salter, som äfvenledes kristallisera, något hvarför äfven abietinsyrans förhållande till dessa metaller talar.

Ammoniumsalter.



$H_3N. 2 C_{20}H_{30}O_2.$

Då syreblandningen löstes i 95 % alkohol och ammoniak samt därefter utspäddes med vatten till ungefär en à tre gånger den ursprungliga lösningens volym, utkristalliserade salterna efter kort tid i långa hvita sidenglänsande nålar, solformigt ordnade. I genomfallande ljus hade salterna en blågrön nyans. Om lösningen ännu mer utspäddes, bildades ett gelé, som dock löste sig vid ytterligare utspädning med vatten. De sura salterna äro lättlösliga i 95 % alkohol, men svårlösliga i utspädd. I vatten äro de olösliga.

Med ammoniak gelatinera de och lösa sig lätt äfven i mycket utspädd alkohol, om denna försättes med ammoniak. Härvid bildas sannolikt neutrala salter, som lösa sig lätt både i alkohol och vatten samt gelatinera i vattenlösning af viss koncentration. För att de sura salterna skola kunna bildas ur ofvan nämnda syrelösning, där ammoniak finnes i öfverskott, måste de neutrala salterna vid afdunstning sönderdelas. Först när dessa afgifvit hälften af sin ammoniakhalt, utkristallisera de sura salterna, förutsatt att alkoholen då har den riktiga utspädningen. Har utspädningen varit

Digitized by Google

så stark, att gelé bildats, utkristalliserar ur detta efter lång tid de sura salterna, under det att det omgifvande gelét upplöses.

De sura salterna äro ganska lätt sönderdelbara. En del af ammoniaken bortgår redan vid förvaring i luften och återstoden, om salterna uppvärmas eller omskakas med vatten. Äfven i lösning sönderdelas salterna, hvarför vid omkristallisering ammoniak måste tillsättas.

Analyser:

Kväfvehalten bestämdes genom destillation med alkali och destillatets upptagande i svafvelsyra.

1. 0,4820 gr. utpressadt salt innehöll . . . . . . 2,20 % N.
2. 0,5470 gr. utpressadt och i två dygn lufttorkadt salt innehöll . . . . 2,22 % N.
3. 0,4779 gr. utpressadt och i två dygn lufttorkadt salt innehöll . . . . 2,16 % N.

Kväfvehalten beräknad för $H_3N\ 2\ C_{20}H_{30}O_2$ är 2,25 %.

4. 0,3735 gr. salt vägde efter förvaring:

i luften under 5 dygn 0,3728 gr. och innehöll 2,06 % N	viktsförlust = 2,06 %.
öfver P_2O_5 under 4 dygn 0,3728 gr.	
i 100°—105° » 1 » 0,3651 »	
i » » 1/2 » 0,3653 »	
i » » 1/2 » 0,3658 »	

Viktsförlusten 2,06 % motsvarar 82 % af saltets återstående ammoniakhalt; sannolikt är dock förlusten större, fastän den redan vid denna tidpunkt af uppvärmningen kompenseras af en viktstillökning till följd af syreupptagning ur luften, hvilket tydligen blir fallet vid fortsatt uppvärmning.

Vid omkristallisering af ammoniumsalterna erhålles, såsom förut visats, ett allt renare salt af α-kolofonsyran; då detta salt i allt tyckes förhålla sig såsom den analyserade blandningen af salter, torde dess sammansättning och förhållande vid uppvärmning också vara lika med dennas. Ammoniumsaltet af β-kolofonsyran är liksom självfva syran lättlösligt; ju renare syran är, desto svårare är därför saltet att framställa. Äfven detta salt torde emellertid hafva lika sammansättning som syreblandningens salter.

Digitized by Google

Kalciumsalter.


$Ca\ (C_{20}H_{29}O_2)_2$.

Salterna framställdes genom att först mätta syrorna i alkoholisk lösning med alkali och sedan tillsätta kalciumacetat i beräknad mängd. Lösningen får därvid ej vara uppvärmd.

Salterna utföllo som ett amorft hvitt pulver. Fällningen tvättades med hett vatten, tills ej längre någon kalciumreaktion erhölls, och därefter med alkohol för aflägsnande af möjligen närvarande oomsatta syror. Salterna äro olösliga såväl i vatten som i alkohol.

Analyser:

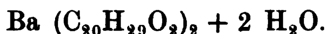
Kalciumhalten bestämdes genom glödgning.

1. 0,3487 gr. lufttorkadt salt innehöll . . . . . 6,25 % Ca.
2. 0,4315 gr. lufttorkadt salt innehöll . . . . . 6,30 % Ca.
3. Samma prof (2) vägde efter förvaring:
   i luften under 7 dygn . . . . 0,4301 gr.
   öfver P_2O_5 under 8 dygn . . . . 0,4249 »
   i 104°—110° under 1 dygn . . . . 0,4235 »
   i 120°—130° under 5 timmar . . . . 0,4245 »

Viktstillökningen vid uppvärmning beror äfven vid dessa salter på en oxidation. Salterna gulnade under uppvärmningen något.

4. 0,3534 gr. utpressadt salt innehöll . . . . . 6,50 % Ca.
   Kalciumhalten beräknad för $Ca\ (C_{20}H_{29}O_2)_2$ är 6,22 %.

Bariumsalter.


$Ba\ (C_{20}H_{29}O_2)_2 + 2\ H_2O$.

Salterna framställdes, såsom förut nämnts, genom att syrorna, i en alkoholisk lösning, mättades med en lösning af bariumhydrat. Salterna utföllo i form af större eller mindre nålar allt efter lösningens koncentration, större ju mera utspädd lösningen var. Salterna falla voluminöst men sammandraga sig efter en stund. De äro olösliga i vatten, svårlösliga i alkohol och eter, lösliga i aldehyd. Vid förvaring i luften och öfver fosforsyreanhydrid förlora de något kristallvatten; vid uppvärmning afgifva de fullständigt sitt kristallvatten.

Digitized by Google

Analyser:

Bariumhalten bestämdes genom att först upphetta salterna med litet svafvelsyra i muffel och därefter glödga återstoden.

Profven 1—2 lufttorkade.

1. 0,3552 gr. salt innehöll . . . . 17,70 % Ba.
2. 0,2586 » » » . . . . 17,84 » »
3. 0,3332 » » » . . . . 17,75 » »

Bariumhalten, beräknad för Ba $(C_{20}H_{29}O_2)_2 + 2\ H_2O$, är . . . . 17,70 »

4. 0,3337 gr. salt, som varit uppvärmdt i toluolbad till 100°—105° under två dygn, innehöll . . . . 18,69 » »

Bariumhalten, beräknad för Ba $(C_{20}H_{29}O_2)_2$, är 18,58 »

Liksom föregående salter gulnade äfven dessa vid fortsatt uppvärmning och ökade i vikt till följd af oxidation. Oafsedt huruvida salterna framställts af en positiv $[\alpha]_D = +15{,}33°$ eller negativ $[\alpha]_D = -13{,}05°$ syreblandning, hafva de till utseende och i afseende å löslighet förhållit sig lika. Det är därför ock att antaga, att bariumsalterna af de rena α- och β-kolofonsyrorna skola förhålla sig analogt med den undersökta blandningen och hafva samma sammansättning som denna.

Föregående afhandling ingår som led i de vetenskapliga undersökningar för utrönande af olika gagnsvirkessorters såväl organiska substanser som sönderdelningsprodukter vid upphettning, hvilka skola med anslag af Kungl. Maj:t af därtill utsedda personer efter hand utföras.

Tekniska Högskolan, december 1904.

Tryckt den 22 maj 1905.

Uppsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 4.

Om A. E. Nordenskiölds undersökningar af radioaktiviteten hos vissa svenska och norska mineral

af

HJ. SJÖGREN.

Med 2 taflor

Inlämnad den 17 december 1904.

Det är kändt, att A. E. NORDENSKIÖLD ägnade ett speciellt intresse åt de mineral, som innehålla sällsynta jordarter och metallsyror. Detta intresse yttrade sig redan i hans tidigaste mineralogiska publikationer, då han beskrifver nya tantalsyrade mineral från Finland och det gör sig gällande ännu i hans sista arbete, i hvilket han framlägger en historisk öfversikt af upptäckterna på detta område; flertalet af hans många mineralogiska arbeten från den tid af öfver fyratio år, under hvilken han verkade som mineralog, äro ägnade åt utforskandet af dessa mineral.

Då upptäckten af de s. k. radioaktiva egenskaperna hos åtskilliga substanser gjordes och det därvid befanns, att de uranhaltiga mineralen och många af dem, som innehålla torjord och andra sällsynta jordarter och metallsyror, voro utmärkta genom dessa egenskaper, så var det att vänta, att NORDENSKIÖLD skulle med intresse fullfölja detta uppslag. Så gjorde han äfven.

Sedan det af BECQUEREL blifvit påvisadt, att vissa uransalter utsända en art strålar, hvilka genom aluminiumbleck och andra tunna metallskifvor inverka på ljuskänsliga plåtar

Digitized by Google

och samma egenskaper genom andra forskare visats tillhöra äfven flera af de naturliga uran- och tormineralen, så finna vi NORDENSKIÖLD sysselsatt med experiment af samma art. Han använde därvid uteslutande den af Sir W. CROOKES angifna enkla fotografiska metoden, hvilken visserligen icke ägnar sig för någon mätning af aktivitetsgraden hos det undersökta materialet, men som genom sin bekväma användning lämpar sig för det första profvandet af mineral, hos hvilka man har anledning förmoda radioaktiva egenskaper. Äfven kan denna metod leda till en jämförelse af aktiviteten hos olika mineral, som blifvit på likartadt sätt behandlade.

NORDENSKIÖLD hann aldrig att offentliggöra något om dessa sina undersökningar. Han förberedde likväl en publikation därom afsedd för Bihanget af K. V. A. Handl. och fyra taflor i ljustryck, framställda vid Generalstabens Lithografiska Anstalt, förelågo i proftryck vid hans frånfälle. Vid Vetenskapsakademiens sammankomst den 8:e maj 1901 lämnade NORDENSKIÖLD ett meddelande till Akademien rörande dessa sina arbeten, hvarvid ett antal fotografiska afbildningar förevisades; detta var NORDENSKIÖLDS sista meddelande till Akademien.

Någon text till taflorna hade NORDENSKIÖLD ej nedskrifvit, ej heller några anteckningar därtill med undantag af de på fotografierna gjorda påskrifterna rörande materialet, expositionstiden o. s. v. Om också de af NORDENSKIÖLD mestadels under förra hälften af år 1901 gjorda undersökningarne numera icke erbjuda samma intresse, som skulle varit förenadt med dem, om de omedelbart kunnat offentliggöras och dessutom de iakttagelser och slutsatser, för hvilka det varit ämnadt, att redogörelse skulle lämnas i texten, numera icke äro tillgängliga, så har jag dock ansett, att ett offentliggörande af taflorna jämte några ord till förklaring vore lämpligt, särskildt för att ådagalägga, att redan år 1901 hos ett ganska stort antal svenska och norska mineral, radioaktiva egenskaper voro påvisade. Särskildt ådagalägges härigenom, att förekomsten af radioaktiva egenskaper hos kolmen, hvilket på senaste tiden framställts såsom en ny upptäckt, i själfva verket var känd redan af NORDENSKIÖLD år 1901.

En del af de af NORDENSKIÖLD profvade mineralen voro visserligen redan tidigare undersökta af M[me] CURIE och det är antagligt, att Nordenskiöld icke varit i okunnighet om dessa

Digitized by Google

undersökningar, utan att hans afsikt varit, att med användande af det rika och mångsidiga material, som fanns på Riksmuseets mineralogiska afdelning, utvidga och fullfölja dem[1].

De på tafl. 1 återgifna bilderna äro framställda på det sätt, att pulver af mineralet ifråga, inlagdt i papper, fått inverka på den fotografiska plåten, oftast genom ett metallbleck eller något annat metalliskt föremål; i fig. 10 har ett helt stycke (*uraninit* från Johanngeorgenstadt) användts och i fig. 8 ett stycke *xenotim* från Hitterö. Den kraftigaste aktiviteten visas därvid, såsom man kunde vänta, af *uraninit* från Joachimsthal (fig. 7) och från Johanngeorgenstadt (fig. 10), men äfven *uraniumnitrat ur kolm* (fig. 5) visar stark aktivitet. Därefter komma *resterna efter beredning af torjord* (fig. 6), *cleveiten* från Arendal (fig. 4) och Moss (fig. 1), *malakon* (?) från Kammerfos (fig. 2). *Blomstrandit* från Nohl (fig. 12) visar sig stark aktiv, men den orena metallsyran ur *euxenit* (fig. 3), liksom *xenotim* från Hitterö (fig. 8) och *monazit* fr. Löneby (fig. 9) vida mindre. *Ixiolit* från Skogböle (Finland) (fig. 11) gifver ännu efter 72 timmars exponering endast en mycket svag reaktion.

Utom de här ofvan nämnda mineral, af hvilka bilderna äro framställda på tafl. 1 undersökte NORDENSKIÖLD på samma sätt ytterligare ett antal substanser af hvilka fotografiska aftryck anträffats, men hvilka han ej afsåg att afbilda i sin omnämnda publikation. Däribland äro: *uranglimmer* från Johanngeorgenstadt och *uranochra* från Arendal (starkt aktiv), *fergusonit* från Arendal och Ytterby (svagt aktiva),

---

[1] M:me CURIE använde vid sina undersökningar en elektrometer med piezo-elektrisk kvarts, hvilken metod är mycket öfverlägsen den af NORDENSKIÖLD använda fotografiska metoden, särskildt däruti, att man erhåller bestämda talvärden, som angifva den relativa aktiviteten hos de olika substanserna. Utom *oxider* och *salter* af *uran* och *tor* undersökte M:me CURIE äfven följande mineral, hvilka ställts till hennes förfogande af Professor LACROIX vid Muséum d'histoire naturelle, nämligen: *uraninit* från Johanngeorgenstadt, Joachimsthal och Cornwall, *chalcolit, autunit, torit* från flera fyndorter, *orangit, samarskit, fergusonit, monazit, xenotim, niobit, æschynit* och *cleveit*. — M:me CURIE uttalade på grund af dessa undersökningar, att alla uranföreningar äro aktiva och i allmänhet i proportion till uranhalten; toriumföreningarna äro äfven mycket aktiva och torjorden öfverträffar t. o. m. i aktivitet metallisk uran. Ce-, Nb- och Ta-föreningar synas besitta en svagare aktivitet.

Det är i denna uppsats, som M:me CURIE först uttalar sannolikheten för förekomsten af ett element *aktivare än uran* (radium); detta på grund däraf, att hennes undersökningar gifvit vid handen, att vissa naturliga uranmaterial, särskildt pechblende och chalcolit, äro mera aktiva än uran själf, under det att motsvarande på artificiell väg framställda föreningar icke äro aktivare än öfriga uransalter. Comptes Rendus T. 126, s. 1101 (April 1898).

Digitized by Google

torjord ur *torit* från Brevig, *rest* (hvilken?) *från beredning af torjord* och *rest från euxenit* (den sistnämnda starkt aktiv), *euxenit* från Arendal, *pyrochlor* från Brevig, *aeschynit* från Hitterö, *ixiolit* från Skogböle och *steenstrupin* från Grönland. Af samtliga dessa substanser erhöllos bilder ådagaläggande deras aktivitet. Äfven *monazitsand* från Brasilien och *askan af en Auerbrännare* undersöktes och befunnos aktiva.

Dessa fotografier liksom de, som äro reproducerade på taflorna, äro utförda med biträde af A. E. NORDENSKIÖLD's son, Friherre ERLAND NORDENSKIÖLD, hvilken meddelat mig muntliga upplysningar därom. Endast undantagsvis är expositionstiden antecknad, hvilket gör en jämförelse af aktivitetsgraden hos de olika slagen af material omöjlig.

En annan serie experiment företog NORDENSKIÖLD något senare i Februari och Mars 1901. Af sexton olika försöksmineral lät han framställa plattor[1] ungefär 13 mm. i kvadrat och dessa infälldes och fastnitades i en träklots, som lades mot ljuskänsliga plåtar och fingo inverka under olika tider från 12 till och med 96 timmar dels direkt, dels också genom skifvor af papp eller trä. Fig. 1, tafl. 2 visar resultatet efter en exponering af 24 timmar, Fig. 2 efter 48 timmar, Fig. 3 efter en half timmes solbelysning af plattorna åtföljd af 24 timmars exponering och Fig. 4 slutligen efter 96 timmars exponering. De mineralplattor som användes voro följande: 1 *cleveit* från Raade, 2 *uraninit* från Johanngeorgenstadt, 3 *gul torit* från Svinör, 4 *orangit* från Brevig, 5 *orangit* från Svinör. 6 *xenotim* från Sandöen, 7 *monazit* från Raade, 8 *malakon* från Kammerfos, 9 *euxenit* från Mörefjär, 10 *aeschynit* från Hitterö, 11 *nohlit* från Nohl, 12 *columbit* från Moss, 13 *ixiolit* från Skogböle, 14 *hjelmit* från Nya Kårarfvet, 15 *fergusonit* från Sandöen 16 *fergusonit* från Ytterby.

Om man ordnar dessa efter aftryckens styrka, börjande med de starkast aktiva, får man följande serie:

cleveit från Raade;
uraninit från Johanngeorgenstadt;
orangit från Svinör och *gul torit* från samma lokal;
nohlit från Nohl;
fergusonit från Sandöen och *orangit* från Brevig;
euxenit från Mörefjär;
aeschynit från Hitterö;

[1] Dessa slipades af Preparator AXEL R. ANDERSSON i Uppsala.

Digitized by Google

xenotim från Sandöen, *monazit* från Raade och *fergusonit* från Ytterby;

malakon från Kammerfos.

Däremot visade *columbit* från Moss, *ixiolit* från Skogböle och *hjelmit* från Nya Kårarfvet äfven efter 96 timmars exponering icke någon reaktion på de ljuskänsliga plåtarne.

Såväl flertalet af dessa mineral, som också ett stort antal andra från svenska och norska fyndorter hafva sedermera af mig blifvit undersökta på deras aktivitet, hvarvid aktivitetsgraden blifvit bestämd såväl medels elektroskop, som också medels elektrometer, hvilken sistnämnda metod tillåter de noggrannaste bestämningarne och skall jag därom framdeles lämna en redogörelse.



Tryckt den 13 februari 1905.

Upsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

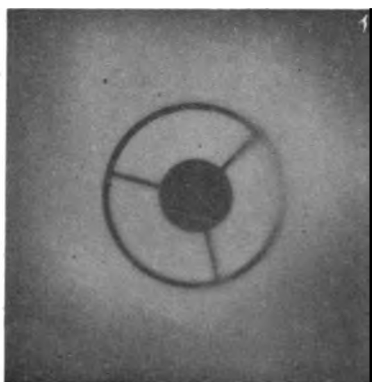


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 5.

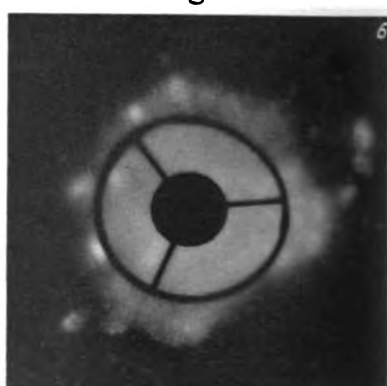


Fig. 6.



Fig. 9.

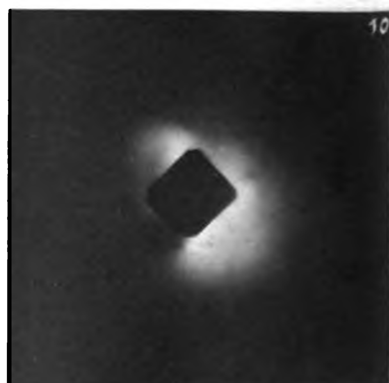


Fig. 10.

Digitized by Google

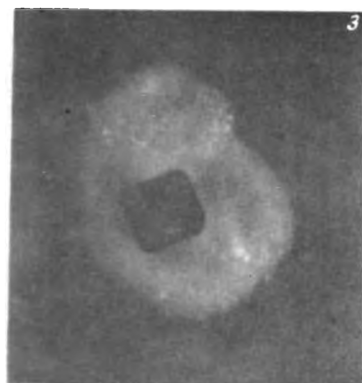


Fig. 3.



Fig. 4.

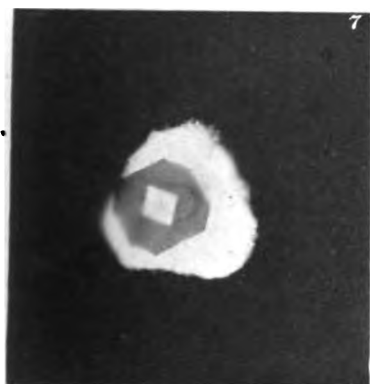


Fig. 7.

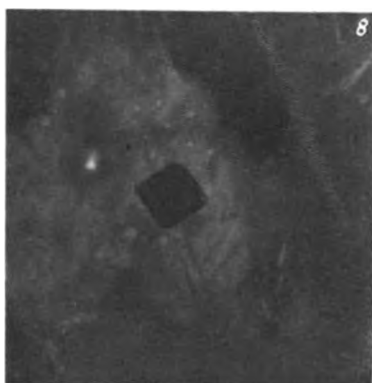


Fig. 8.

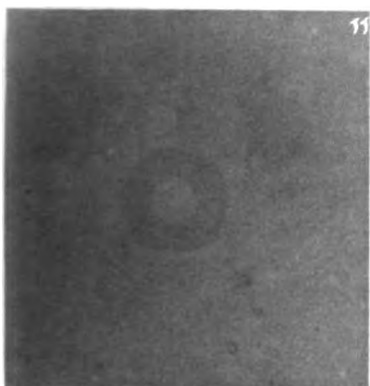


Fig. 11.



Fig. 12.

Ljustr. A. B. Lagrelius & Westphal. Stockh.

Digitized by Google

Digitized by Google

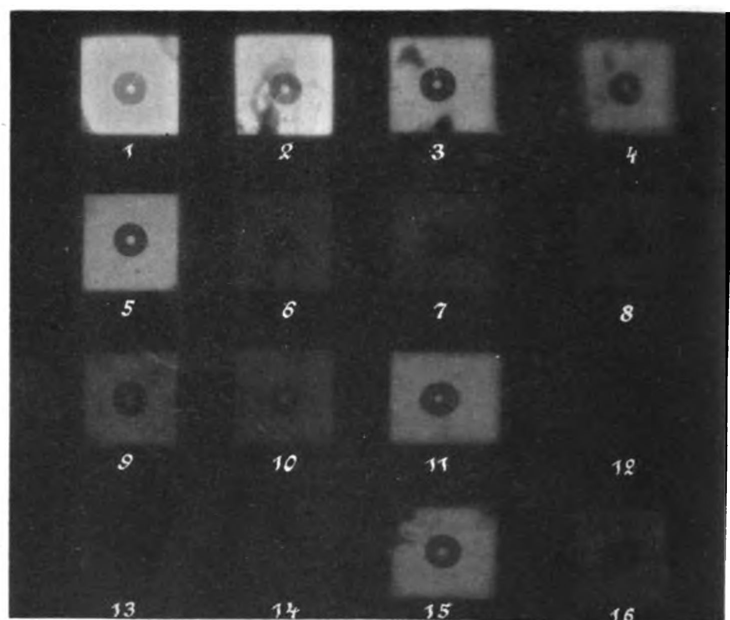


Fig. 1.

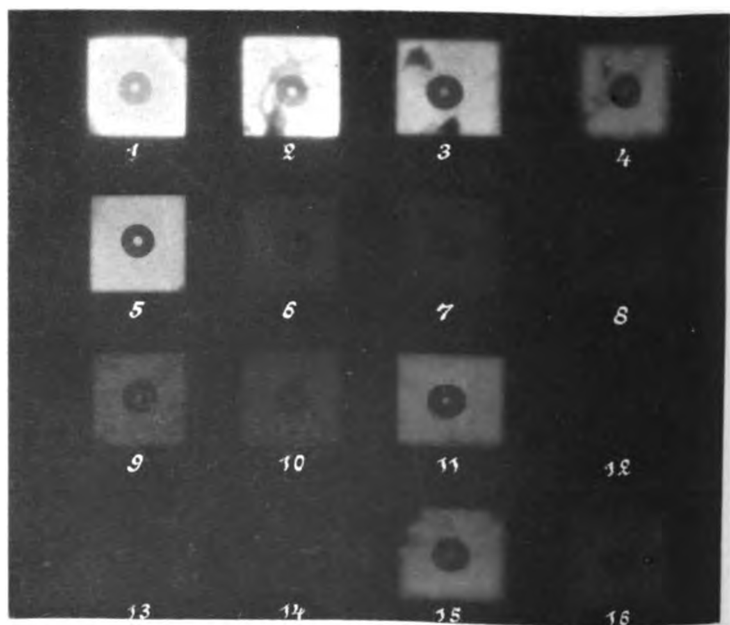


Fig. 3

Digitized by Google

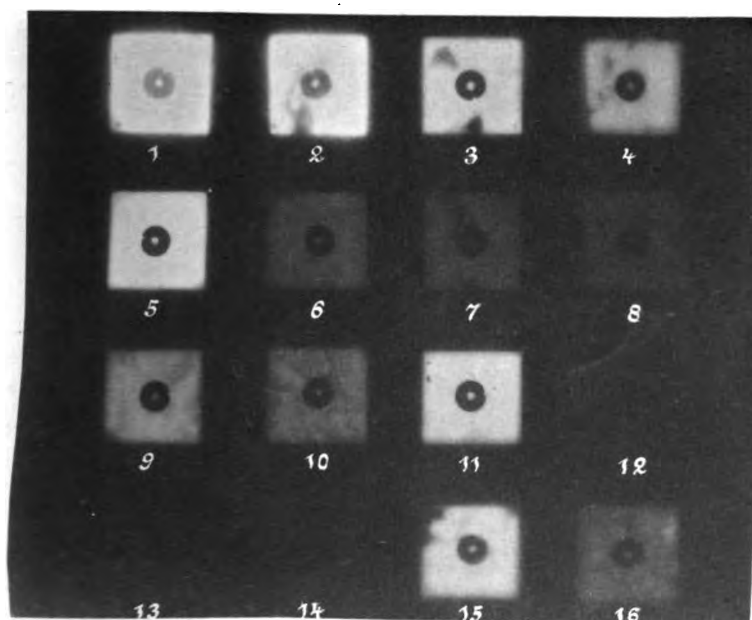


Fig. 2.

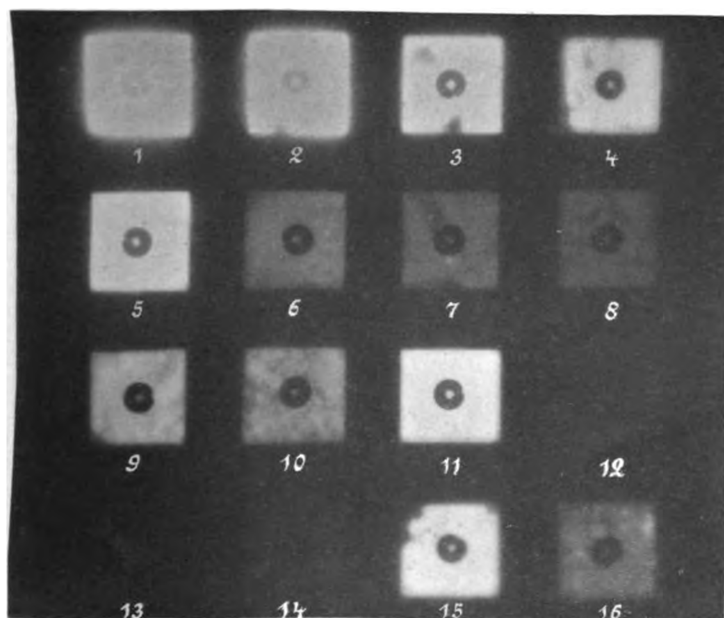


Fig. 4.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 5.

Om framställning af radium ur kolm från Västergötland och Nerike och om destillationsprodukterna af bituminös alunskiffer.

Preliminärt meddelande

af

HJ. SJÖGREN.

Inlämnad den 17 december 1904.

Den egendomliga substans, som benämnes *kolm* var känd redan af CRONSTEDT, som omnämner densamma i sin mineralogi af år 1758 [1]. Kolmen förekommer i kalk- och alunskifferbrotten i Västergötland och Nerike i form af ellipsoidiska konkretioner af några decimeters tjocklek inom de öfre zonerna af alunskiffern. Det rikligaste uppträdandet synes vara på Billingen, hvars alla brott äro mer eller mindre kolmgifvande, synnerligast Ulunda och trakten däromkring. Redan CRONSTEDT omtalar kolmen från Mölltorps alunskifferbrott på Billingen. På Kinnekulle har kolm hittills ej konstaterats. I Nerike förekommer kolmen antagligen lika rikligt som på Billingen fast af annan beskaffenhet; på Öland är den ännu okänd liksom också inom Skånes och Östergötlands silurområden.

[1] Försök till Mineralogie eller Mineralrikets uppställning, Stockholm 1758, s. 142. Benämningen kolm är af engelskt ursprung; med *culm* (skrifves stundom Colm eller Kulm) förstår man i Pembroke och Devonshire en antracitliknande kolart. Ordet återkommer i benämningen Kulmformationen såsom beteckning på en afdelning af stenkolsystemet.

Digitized by Google

Kolmens natur blef först närmare undersökt af A. E. NORDENSKIÖLD, som ansåg sig uti den af honom under förra hälften af 1890-talet funna halten af uranoxid på bortåt 3 % hafva påvisat en äfven i praktiskt hänseende anmärkningsvärd uranförekomst [1]. Tillsammans med några för saken intresserade personer lät han verkställa försök att praktiskt tillgodogöra denna urantillgång [2]. Råmaterialet togs från flera olika lokaler på Billingen, men svårigheten att erhålla tillräckliga kvantiteter däraf förorsakade arbetets upphörande.

I sitt första meddelande om kolmen omnämner NORDENSKIÖLD också dess halt af fritt kväfve och supponerar förekomsten af argon och helium. På föranledning af NORDENSKIÖLD undersökte LANGLET år 1896 kolm på helium, dock med negativt resultat [3]. Dessutom påvisade NORDENSKIÖLD redan då något nickel och sällsynta jordarter.

År 1901 sände NORDENSKIÖLD ett prof af kolm till professor Cl. WINKLER i Freiberg för kemisk undersökning, hvilken dock gaf föga nytt resultat. WINKLER fann att kolmens brännbara beståndsdelar förekomma i samma proportioner som i antracit (cirka 5 % O på 88 % C och 7 % H.). Dessutom bekräftade han halten af fritt kväfve (0,50 %). Askan, i det af WINKLER analyserade profvet utgörande 22 %, bestod till hufvudsaklig del af SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 jämte mindre mängder MnO, MgO, CaO, alkalier och 2,87 % U_3O_8; ett annat askprof innehöll endast 1,68 % U_3O_8 [4].

I ett tillägg till WINKLERS undersökning, hvilket dock hufvudsakligen behandlar sammansättningen af de antracit- och bergbeckliknande substanserna i de svenska järnmalmslagren omnämner NORDENSKIÖLD, att han redan tio år tidigare funnit att kolmaskan från alla fyndorter som han undersökt. utom kiselsyra, lerjord, järn- och manganoxidul, kalk, magne-

[1] Sur un nouveau gisement d'urane; extrait d'une lettre de M. NORDENSKIÖLD à M. DAUBRÉE. C. R. de l'Acad. des Sciences de Paris. T. 120, s. 859 (1895).

[2] Experimenten med uranhaltens tillgodogörande, hvilka påbörjades i Mars 1894 och pågingo till 1895 utfördes i en från Stockholms Vapenfabrik förhyrd lokal vid Carlsvik.

[3] A. LANGLET. Profning af kolm på helium. Öfvers. af K. V. A. Förh. 1896, s. 663. På grund af den svårighet, som visade sig att förbränna den ur kolmen vid glödgning utvecklade gasen, torde dock detta försök icke kunna anses som afgörande.

[4] Clemens WINKLER. Zur Zusammensetzung der bituminösen Kohle (des Kolms) aus der cambrischen Formation Westergötlands. Öfvers. K. V. A. Förh. 1901, s. 495.

Digitized by Google

sia, alkalier och svafvel äfven innehåller växlande mängder uranoxider (1—3 % af askan) samt smärre kvantiteter nickel, zink, koppar, molybden och vanadin samt dessutom spår af cer- och gadolinitjordar.

Det är kändt, att NORDENSKIÖLD under sina sista år äfven arbetade med undersökning af radioaktiva mineral[1]. Användande den af CROOKES angifna fotografiska metoden undersökte han ett antal skandinaviska mineral, särskildt sådana som innehålla sällsynta jordarter. Han lemnade därom ett muntligt meddelande till Vetenskaps-Akademien vid dess sammanträde d. 8 Maj 1901 och förberedde en publikation derom afsedd för Bihanget. Bland de fotografiska afbildningar, som han vid detta tillfälle visade var äfven en, framställd genom inverkan af urannitrat ur kolmaska. NORDENSKIÖLD kände således kolmaskans radioaktivitet, men han synes hafva tillskrifvit den uranhalten.

År 1900 hade NORDENSKIÖLD trädt i samarbete med Docenten J. G. ANDERSSON och Fil. Lic. G. HELLSING för fullföljandet af kolmens undersökning. Den förre utförde äfven några förberedande geologiska studier öfver kolmens förekomstsätt, synnerligast i Nerike, men till följd af hans afresa såsom deltagare i Antarctic-expeditionen äfvensom genom NORDENSKIÖLDS snart efteråt inträffade frånfälle kom saken ännu en tid att ligga nere. Licentiaten HELLSING fortsatte dock de kemiska undersökningarna på kolmen och i Mars 1904 hade han konstaterat, att såväl kolmen från Västergötland som från Nerike innehåller radium. Han utfraktionerade de radioaktiva substanserna såsom radiumhaltigt bariumsulfat, hvars radioaktiva egenskaper konstaterades af Prof. ÅNGSTRÖM. Det visade sig, att kolmen från Västergötland lämnade större kvantitet radioaktiva fällningar än Nerikes-kolmen, men att de ur den senare framställda fraktionerna voro aktivare.

I slutet af år 1903 hade jag återupptagit NORDENSKIÖLDS undersökningar af radioaktiviteten hos sådana skandinaviska mineral, som föra uran, torjord och andra sällsynta jordarter. För att därvid kunna tillgodogöra de nyaste metoder och experimentella hjälpmedel, lät jag Fil. kand. Naima SAHLBOM vid utländska laboratorier sätta sig in i dessa och har hon sedan dess uteslutande ägnat sig åt dessa undersökningar. Bland de

[1] HJ. SJÖGREN: Undersökningar på radioaktiva mineral utförda af Frih. A. E. Nordenskiöld 1901. Ark. f. Kemi, Mineralogi och Geologi, Band 2. N:o 4.

Digitized by Google

ämnen jag i Maj 1904 sände henne, som då arbetade på Prof. CLASSENS laboratorium i Aachen, var äfven kolmaska från Ulunda på Billingen. Vid användning af den fotografiska metoden erhölls efter exponering under två dagar ingen bild. men vid upphettning af askan i hårdsmält glasrör och emanationens ledande medels luftström genom en glasklocka, där det laddade elektroskopet var uppställdt, visade sig en tydlig aktivitet, hvars styrka äfven kunde approximativt bestämmas i jämförelse med den hos andra substanser. Sedermera uppmättes radioaktiviteten noggrannare medels en särdeles känslig elektrometer och befanns den hos halfbränd kolmaska från Ulunda uppgå till 0,4 % och för glödgad aska (efter ett par veckors lagring) till 3,3 % af radioaktiviteten hos uranpecherz från Johann Georgenstadt.

En omständighet, som snart fäste vår uppmärksamhet var att kolmaskan efter glödgning endast är mindre aktiv, men att i densamma radioaktivitet så småningom utvecklar sig. Detta öfverensstämmer med det kända förhållandet, att ett radiumsalt, omedelbart sedan det är nyss framställdt eller efter upphettning icke visar någon konstant aktivitet utan att denna så småningom tilltager. I detta afseende förhåller sig således kolmaskan alldeles som ett radiumsalt, ehuru dess aktivitet naturligtvis är ofantligt mycket svagare.

Då jag kort efteråt erhöll kännedom om Lic. HELLSINGS ofvan nämnda arbeten och Doc. J. G. ANDERSSON förklarade sin afsikt vara att fortsätta de geologiska undersökningarna af kolmens förekomstsätt beslöto vi oss i betraktande af uppgiftens mångsidighet och omfattning för ett samarbete efter en gemensam plan och med en bestämd arbetsfördelning.

Vår första uppgift blef en utredning af kolmaskans kemiska sammansättning, hvilken visade sig vara vida mer komplicerad och mera växlande än man förut tänkt sig. Askhalten hos kolmen vid en och samma fyndort kan variera mellan 16 och 56 %. Analyser på aska af kolm af olika beskaffenhet från fyndorter såväl i Västergötland som Nerike företogos och äro i det närmaste fullbordade. Äfven generalprof af kolm från några af de rikaste brotten analyserades för att kunna bedöma värdet af kolmen såsom råmaterial för teknisk bearbetning.

Digitized by Google

Utom de förut genom NORDENSKIÖLDS undersökningar kända beståndsdelarna i kolmaskan framgick det af analyserna, att följande ämnen ingå däruti: TiO_2, stundom öfver en procent, Ba, Bi, Sb, Pb, Sn och Li. Dessa hittills af oss funna element ingå visserligen i mycket små kvantiteter, men uppträda dock i kolmaska från olika fyndorter och kunna betraktas som konstant förekommande och karaktäristiska beståndsdelar. Förekomsten af Ba och Bi äro af särskildt intresse, då den förra metallen är närmast besläktad med radium, den senare med polonium.

Öfverhufvud taget är det mycket öfverraskande att detta stora sällskap af metaller, af hvilka flertalet äro sådana, som äro utmärkande för gångformigt uppträdande med eruptivbergarter förbundna mineralfyndigheter, här anträffas tillsammans i en bildning af rent sedimentärt ursprung.

I jämnbredd med analyserna af kolmaskan påbörjades mycket omfattande kemiska undersökningar för utarbetande af lämpliga metoder för kolmens tillgodogörande i större skala.

Vi leddes äfven till undersökning af de öfriga slagen af konkretionära bildningar, som förekomma i alunskiffern nämligen dels orstensbollarna dels svafvelkis- och tungspatbollarna, hvilka senare ställvis förekomma ganska rikligt.

Såväl af teoretiska som praktiska grunder förde oss våra undersökningar snart från de i alunskiffern förekommande konkretionerna in på alunskiffern själf. Dels skulle det vara af intresse att fastställa, huruvida det talrika sällskap af delvis sällsynta metaller, som påvisats i kolmen äfven förekomma i alunskiffern eller om detsamma fullständigt vandrat in uti och koncentrerat sig i konkretionerna. Dels kommo vi rätt snart under våra arbeten till den uppfattningen, att ett tekniskt tillgodogörande af kolmen icke vore möjligt utan i samband med en brytning och ett mer ekonomiskt nyttiggörande af alunskiffern än som för närvarande äger rum.

För ett tillgodogörande af skiffrarnes bitumenhalt har man den skottska skifferoljeindustrien som föredöme. Genom denna industri, som uppväxte på 1850-talet, tillgodogöres bitumenhalten i de till carbonsystemet hörande skiffrarna genom destillation, hvarvid bensiner, lys- och smörjoljor, paraffin och ammoniumsulfat erhålles. Betydelsen af denna industri, hvilken framgångsrikt bestått i konkurrensen med Amerikas petro-

Digitized by Google

leumindustri, framgår däraf, att år 1901 öfver 2 millioner ton skiffer bröts, med värde af öfver 500,000 pund.

De svenska alunskiffrarna af kambrisk ålder likna till sina egenskaper ganska mycket de skottska, såsom ådagalagts af de analyser och destillationsförsök som utförts af Lic. HELLSING[1]; den betydliga tillgången af sådana skiffrar inom de olika silurområdena skulle kunna lämna rikligt med råmaterial för en storindustri ifall de fortsatta försöken utfalla tillfredställande. För utredning häraf och för framställning af en tillräcklig mängd destillationsprodukter är en provisorisk ugn uppförd utanför kemiska laboratoriet i Uppsala, och Fil. stud. C. S. NORDENDAHL kommer att under Lic. HELLSINGS ledning under instundande vårtermin ägna sig åt destillationsprodukternas kemiska undersökning.

Programmet för den uppgift vi förelagt oss omfattar således:

A. En geologisk undersökning för utredande af kolmens och öfriga konkretioners förekomst inom alunskiffern. Denna utföres af Doc. J. G. ANDERSSON, som därvid dels fullföljer sina tidigare arbeten inom Nerikes och Västergötlands siluromräden, dels också utsträcker den till öfriga silurtrakter.

B. De kemiska arbetena, hvilka stå under ledning af Lic. HELLSING och som förgrena sig i två riktningar, nämligen:

1. utarbetandet af metoder för bearbetning af kolm och andra konkretioner på radioaktiva substanser, åt hvilket Fil. kand. N. SAHLBOM ägnar sig och

2. undersökning af destillationsprodukterna af alunskiffer, vid hvilket stud. NORDENDAHL biträder.

Slutligen får jag härmed å egna och mina medarbetares vägnar uttala vår tacksamhet till Professor O. WIDMAN för det tillmötesgående, hvarmed han ställt det nya Universitetslaboratoriets i Uppsala stora resurser till vårt förfogande för dessa arbeten och för att han på allt sätt befordrat desamma.

[1] Den del af våra undersökningar, som afse alunskiffrarnas tekniska tillgodogörande, tillkom på Lic. HELLSINGS initiativ.

Tryckt den 13 febr. 1905.

Upsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 6.

Nya undersökningar öfver pyrofosfat af barium, strontium och bly.

Af

C. N. PAHL.

Meddelad den 8 februari af O. WIDMAN.

På lediga stunder har jag fortsatt mina studier öfver pyrofosfater[1] och önskar härmed meddela resultaten af undersökningen af bariums, strontiums och blyets pyrofosfat.

Af barium och strontium hafva endast enkla salter kunnat framställas, hvaraf de neutrala endast efter tillsats af ammoniak. De hafva ordnats så, att början gjorts med de neutrala, hvarefter mer och mer sura följa.

Af bly hafva däremot dubbelsalter erhållits med kalium och natrium (ej med ammonium). Då alla dessa salter, utom ett, äro neutrala, hafva de ordnats efter stigande antal P_2O_7-grupper.

Bariumsalter.

1) $Ba_2 . P_2O_7$.

Sättes ammoniak till en lösning af $Na_2H_2 . P_2O_7$ och $BaCl_2$, innan saltet 5) hinner afsätta sig, eller blandas en med ammoniak försatt lösning af $BaCl_2$ med en lösning af

[1] »Pyrofosforsyrade salter», gradualafhandling, Upsala 1872; »Bidrag till kännedomen om de pyrofosforsyrade salterna», i öfversikt af Kongl. Vetenskaps Akad:s Förhandlingar 1873 N:o 7 samt »Nya undersökningar öfver pyrofosfat af Natrium, Kalcium och Magnesium», i öfversikt af Kongl. Vetenskaps Akad:s Förhandlingar 1901 N:o 2.

Digitized by Google

$Na_4 . P_2O_7$, så erhålles genast en amorf fällning af det neutrala saltet, som efter tvättning och torkning vid 100° innehåller 2 molekyler vatten.

	Funnet 1	Funnet 2	Beräknadt
BaO	63,7	63,1	63,3
P_2O_5	29,0	30,2	29,3
H_2O	7,6	7,0	7,4

Saltet smälter ej vid glödgning.

2) $Ba_9H_2(P_2O_7)_5$.

Blandas lösningar af $BaCl_2$ och $Na_4 . P_2O_7$, erhålles, såväl om det förra som det senare saltet finnes i öfverskott, genast detta salt såsom en amorf fällning, som efter tvättning och torkning vid 100° innehåller 9 molekyler vatten.

	Funnet 1	Funnet 2	Funnet 3	Beräknadt
BaO	60,6	60,2	60,1 [1]	60,8
P_2O_5	30,5	31,0	—	31,3
H_2O	7,6	7,8	—	7,9

Saltet smälter ej vid glödgning.

3) $Ba_7H_2(P_2O_7)_4$.

Sättes en med $H_4N . Cl$ blandad lösning af $Na_4 . P_2O_7$ en lösning af $BaCl_2$, erhålles genast detta salt såsom en amorf fällning, som efter tvättning, utpressning och torkning vid 100° innehåller 5 molekyler vatten och är fritt från ammonium.

Om föregående salt $Ba_9H_2(P_2O_7)_5$ en längre tid får stå i beröring med en lösning af $Na_4 . P_2O_7$ eller kokas därmed, erhålles samma förening, men kristallinisk.

	Beräknadt 1	Beräknadt 2	Beräknadt 3	Beräknadt 4	Beräknadt 5	Funnet
BaO	61,1	60,7	61,1	61,0	61,0 [2]	61,4
P_2O_5	32,1	32,6	32,4	—	—	32,4
H_2O	6,8	—	—	6,9	—	6,2

Saltet smälter ej vid glödgning.

[1] Profvet till 1 är framställdt på förra, 2 och 3 på senare sättet.

[2] Profven till 1 och 2 äro fällda ur salmiakhaltig lösning, till 3 och 4 äro omsatta genom långvarigt stående med lösning af $Na_4 . P_2O_7$ och 5 är kokadt med samma lösning.

Digitized by Google

4) $Ba_5H_2(P_2O_7)_3$.

Sättes till en lösning af $BaCl_2$ en lösning af $Na_2H_2 . P_2O_7$, erhålles genast en kornigt kristallinisk fällning af detta salt, som efter tvättning, utpressning och torkning vid 100° innehåller 5 molekyler vatten.

Samma salt erhålles äfven, om en mycket utspädd med salmiak försatt $BaCl_2$-lösning blandas med en lösning af $Na_4 . P_2O_7$, samt om saltet 3) $Ba_7H_2(P_2O_7)_4$ kokas några timmar med en lösning af $Na_4 . P_2O_7$, i sistnämnda fallet såsom ett kristalliniskt pulver.

	Funnet					Beräknadt
	1	2	3	4	5	
BaO	58,7	59,1	59,0	58,1	59,9 [1]	59,0
P_2O_5	33,5	—	33,5	33,1	33,6	32,7
H_2O	8,1	7,7	7,7	7,0	7,4	8,3

Saltet smälter ej vid glödgning.

5) $Ba_{14}H_8(P_2O_7)_9$.

Sättes till en lösning af $Na_2H_2 . P_2O_7$ en lösning af $BaCl_2$, erhålles efter en stund ett salt i runda korn med åtskilliga intryckningar, som efter ett dygn öfvergår till små kristaller ordnade i vårtform, hvilka grupper stundom likna kristaller i reguliära systement. Efter utpressning och torkning vid 100° innehåller det 12 molekyler vatten.

	Funnet			Beräknadt
	1	2		
BaO	58,2	57,5	57,9 [2]	57,8
P_2O_5	34,5	34,4	—	34,4
H_2O	7,6	8,1	—	7,8

Saltet smälter ej vid glödgning.

Strontiumsalter.

1) $Sr_2 . P_2O_7$.

Sättes till en blandning af $Sr(NO_3)_2$ och ammoniak en lösning af $Na_4 . P_2O_7$, erhålles genast en amorf, gelatinös fäll-

[1] Profvet till 1 och 2 är framställdt 2 särskilda gånger genom fällning med $Na_2H_2 . P_2O_7$, till 3 genom fällning i utspädd lösning med $Na_4 . P_2O_7$ och till 4 och 5 genom kokning.
[2] 2 beredningar.

Digitized by Google

ning, som endast med svårighet låter tvätta sig, men under tvättning sammansjunker betydligt till ett kornigt pulver, som torkadt vid 100° innehåller 2 1/2 molekyl vatten.

	Funnet	Beräknadt
SrO	53,0	52,6
P_2O_5	35,8	36,0
H_2O	11,6	11,4

Saltet smälter ej vid glödgning.

2) $Sr_{19}H_2(P_2O_7)_{10}$.

Blandas lösningar af $Sr(NO_3)_2$ och $Na_4 . P_2O_7$, erhållas, såväl då det ena som det andra saltet finnes i öfverskott, genast gelatinösa fällningar, olösliga i öfverskott, hvilka efter någon tids stående i lösningen blifva korniga och efter torkning vid 100° innehålla 5 molekyler vatten.

	Funnet		Beräknat
SrO	56,1	—	56,3
P_2O_5	40,3	40,6	40,6
H_2O	2,7	3,0	3,1

Då $Na_4 . P_2O_7$, försatt med KCl eller $H_4H . Cl$, blandas med $Sr(NO_3)_2$, erhållas likaledes gelatinösa fällningar, hvilka efter en tids stående i vätskan blifva korniga. De äro fria från kali och ammonium och innehålla efter torkning vid 100° 20 molekyler vatten.

	Funnet			Beräknadt
	1	2	3	
SrO	52,2	52,4	51,9 [1]	52,3
P_2O_5	37,6	37,5	37,3	37,7
H_2O	10,0	10,0	10,7	10,0

Sättes till en lösning af $Sr(NO_3)_2$ en lösning af $Na_2H_2 . P_2O_5$, erhålles nästan genast samma salt, som då består af mikroskopiska prismer och efter tvättning, utpressning och torkning vid 100° innehåller 18 molekyler vatten.

	Funnet	Beräknadt
SrO	52,9	52,8
P_2O_5	—	38.1
H_2O	9,1	9,1

Saltet smälter ej vid glödgning.

[1] Profvet till 1 är framställdt med KCl, till 2 och 3 med $H_4N . Cl$.

Digitized by Google

3) $Sr_9H_2(P_2O_7)_5$.

Sättes till en lösning af $Na_2H_2 . P_2O_7$ en lösning af $Sr(NO_3)_2$, så afsätter sig detta salt efter några timmar i mikroskopiska reguliära (?) kristaller, som efter utpressning och torkning vid 100° innehålla 12 molekyler vatten.

	Funnet	Beräknadt
SrO	49,2	49,7
P_2O_5	37,5	37,8
H_2O	12,5	12,5

Vid ett annat försök erhölls under enahanda förhållanden samma salt såsom en amorf fällning, som torkad vid 100° innehöll 8 molekyler vatten.

	Funnet	Beräknadt
SrO	51,9	51,7
P_2O_5	38,7	39,3
H_2O	8,8	9,0

Om en blandning af $Na_2H_2 . P_2O_7$, $H_4N . Cl$ och $Sr(NO_3)_2$ kokas några timmar erhålles samma salt såsom en kornig fällning, som efter tvättning, pressning och torkning innehåller 3 molekyler vatten.

	Funnet		Beräknadt
SrO	53,8	—	54,4
P_2O_5	40,6	40,9	41,4
H_2O	—	4,4	4,2

Saltet smälter ej vid glödgning.

Blysalter.

1) $Pb_2 . P_2O_7$.

Sättes till en lösning af $Pb(NO_3)_2$ en lösning af $Na_4 . P_2O_7$ eller $Na_2H_2 . P_2O_7$, erhålles genast en amorf fällning af detta salt.

Samma salt erhålles äfven om till en lösning af $Na_2H_2 . P_2O_7$ sättes en lösning af blynitrat eller blyacetat. Fällningarne blifva efter någon tids stående i lösningen kristalliniska. Det glödgade saltet innehöll

Digitized by Google

	1	2	3	4	5	6	Beräknadt
PbO	75,6	75,1	75,5	74,3	75,5	76,3 [1]	75,8
P_2O_5	24,4	24,6	23,8	25,2	24,4	24,9	24,2

Alla fällningarne innehöllo efter tvättning, pressning och torkning vid 100° mellan 0,9 och 1,5 procent vatten, motsvarande 4 molekyler, som fordra 1,1 procent.

Saltet smälter lätt och stelnar kristalliniskt.

---

2) $Na_6Pb_7(P_2O_7)_5$.

Sättes till en lösning af $Na_4 . P_2O_7$ en lösning af blynitrat eller blyacetat, tills fällningen börjar lösa sig svårt, så afsätter sig inom några timmar detta salt i fina, mikroskopiska nålar, som efter glödning innehålla:

	1	2	3	Beräknadt
Na_2O	—	—	— [2]	7,6
PbO	63,2	63,6	63,9	63,5
P_2O_5	28,0	29,0	28,6	28,9

Efter torkning vid 100° innehöll saltet mellan 3,6 och 3,8 procent vatten, motsvarande 5 molekyler, som fordra 3,5 procent.

Efter afdunstning i värme afsätter moderluten stora kristaller af $Na_4 . P_2O_7$, hvarefter små kristaller af ofvanstående form afsätta sig o. s. v.

Saltet smälter lätt och stelnar kristalliniskt.

---

3) $K_6Pb_{11}(P_2O_7)_7$.

Sättes till en lösning af $Na_4 . P_2O_7$, blandad med en lösning af ett kalisalt, som ej fäller blysalter, t. ex. $K . ClO_3$, med en lösning af blynitrat, tills fällningen börjar lösa sig svårt, erhålles inom kort en kornig fällning, som efter en tids stående i vätskan blir kristallinisk (mikroskopiska nålar). Efter tvättning, pressning och glödgning befanns saltets sammansättning närmast motsvara ofvanstående formel.

[1] 1 är framställdt med öfverskott af blysalt och $Na_4 . P_2O_7$, 2 och 3 med öfverskott af blynitrat och $Na_2H_2 . P_2O_7$, 4 och 5 med öfverskott af $Na_2H_2 . P_2O_7$ och blynitrat och 6 med öfverskott af $Na_2H_2 . P_2O_7$ och blyacetat.

[2] 1 och 2 äro prof af två framställningar med blynitrat, 3 är framställdt med blyacetat. De i analyserna ej bestämda 7.5—8,8 procenten äro Na_2O, då någon annan basisk oxid ej vid beredningen införts.

Digitized by Google

	Funnet			Beräknadt
	1	2	3	
K_2O	—	6,8	—[1]	7,6
PbO	—	65,5	65,9	65,7
P_2O_5	28,1	27,5	27,8	26,7

Det vid 100° torkade saltet innehöll mellan 3,5 och 4,2 procent vatten, motsvarande 8 molekyler, som fordra 3,5 procent.

Saltet smälter lätt och stelnar kristalliniskt.

---

4) $K_2Pb_{13}(P_2O_7)_7$.

Vid kokning af den under 3) nämnda blandningen af salter erhålles genast en fällning, bestående af 4-sidiga taflor, som efter tvättning, utpressning och glödning befanns innehålla

		Beräknadt
K_2O	—	2,4
PbO	72,4	72,7
P_2O_5	24,1	24,9

Torkadt vid 100° innehåller saltet 1,3 procent vatten, motsvarande 3 molekyler, som fordra 1,3 procent.

Saltet smälter lätt och stelnar kristalliniskt.

---

5) $Na_2Pb_{13}(P_2O_7)_7$.

Kokas den under 2) omnämnda blandningen af lösningar med eller utan tillsats af $H_4N.NO_3$, erhålles genast en fällning af 4-sidiga taflor, som efter tvättning, pressning och glödgning innehålla:

	1	2	3	Beräknadt
Na_2O	—	—	—[2]	1,6
PbO	74,2	73,7	72,9	73,3
P_2O_5	24,7	23,9	25,3	25,1

Det vid 100° torkade saltet innehåller 0,8—1,1 procent vatten, motsvarande 2 molekyler, som fordra 0,9 procent.

Saltet smälter lätt och stelnar kristalliniskt.

[1] 3 afsatte sig i köld långt efter lösningens kokning och hade samma kristallform.

[2] 1 och 2 äro framställda utan, 3 med tillsats af $H_4N.NO_3$. Ammonium fanns dock ej i saltet, hvarför resten endast kan vara Na_2O.

Digitized by Google

Sättes till en lösning af $Na_4 . P_2O_7$ en blandning af blynitrat och ammoniumnitrat, tills fällningen börjar lösa sig svårt, erhålles inom kort en fällning af växlande sammansättning, som ibland innehåller ammonium, ibland icke. Blyhalten varierar äfven betydligt. För att erhålla en större mängd af saltet, beredde jag till sist en lösning på ofvan nämndt sätt, hvarvid ett salt i mikroskopiska nålar afsatte sig. Den återstående klara lösningen försattes ånyo med en lösning af blynitrat på samma sätt som förut. Därvid afsatte sig ett salt i mikroskopiska mångsidiga korn. Då den återstående klara lösningen behandlades på samma sätt, erhölls ett salt i mikroskopiska runda kulor. Vid undersökning befunnos alla tre salterna fria från ammonium. För öfrigt innehöllo de i vattenfritt tillstånd

PbO	71,5	74,1	74,6
P_2O_5	27,0	26,0	25,4

Variationerna i blyhalt hafva vid föregående försök varit ända större, en gång fanns endast 63,8 procent blyoxid.



6) $Pb(OH)_2 + 3Pb_2 . P_2O_7 + H_2O$.

Sättes till en lösning af blyacetat en lösning af $Na_4 . P_2O_7$, erhållas genast fällningar af basiska salter. Vid en beredning erhölls ofvanstående salt, som efter torkning vid 100° innehöll

			Beräknadt
PbO	77,0	76,9	77,1
P_2O_5	21,0	21,3	21,1
H_2O	—	1,4	1,8

Saltet smälter lätt och stelnar kristalliniskt.

Tryckt den 31 mars 1905.

Uppsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 7.

Meddelande från Uppsala kemiska Laboratorium.

Om abnorma löslighetsstegringar hos organiska ämnen.

Af

D. STRÖMHOLM.

Meddelad den 12 april af O. WIDMAN.

Jag har förut visat, att lösligheten af sublimat[1] och af jod[2] i lösningsmedel mycket höjes genom tillsats af helt små mängder af en del andra ämnen, speciellt vatten. Samma förhållande har jag sedermera funnit gälla om en del organiska ämnen. I det följande meddelas resultaten af en undersökning, hvars hufvudsyfte har varit att utröna, huru representanter för olika klasser organiska föreningar förhålla sig i detta afseende; dessutom har undersökningen äfven fullföljt syften, likartade med dem för mina ofvan citerade arbeten bestämmande.

Material och försöksmetod. Som lösningsmedel har användts eter, fullständigt torkad öfver fosforpentoxid, därefter försatt med en noga bestämd mängd vatten (resp. alkohol, aceton o. s. v.). — De undersökta substanserna valdes om möjligt så, att de voro föga lösliga i vatten, åtminstone ej nämnvärdt mer än i eter; gärna valdes de äfven så att deras löslighet i eter ej var allt för stor; de fingo ej förflyktigas vid eterlösningens afdunstning till torrhet på vattenbad, hvilken metod användes för bestämning af koncentrationen; ett

[1] Zeitschr. phys. Chem. *44;* 63.
[2] Zeitschr. phys. Chem. *44:* 721.

Digitized by Google

undantag härvidlag utgjordes af benzoësyra, som bestämdes genom titrering med $^1/_{10}$ n. natronlut. — Substanserna renades genom omkristallisering, i allmänhet till dess lösligheten i ren eter befanns konstant. — Att det efterföljande undersökningsmaterialet ej är så omfattande, som önskligt vore, beror därpå, att för en del föreningsklasser lätt tillgängliga och lämpliga representanter ej stått till buds; det är i synnerhet i många fall svårt att få någon lämplig substans, som blott håller *en* karaktäristisk grupp, något som för mitt syftemål var mest önskvärdt.

Substans i öfverskott inneslöts med eterprofvet i en flaska med väl inslipad propp, som därvid fick rotera vid konstant temperatur (16,6 °) tills lösningens koncentration ej mer steg. Som vätskans volym ökas genom upptagande af substansen, är koncentrationen af vatten i den uppkomna lösningen mindre än i det ursprungligen tillsatta eterprofvet; är den uppkomna lösningen stark, blir felet stort, som synes af siffrorna för benzoesyra; för måttligt lösliga substanser, således för de flesta här undersökta, är, som synes af siffrorna för pikrinsyra, felet obetydligt. — Dessutom har i många fall substansens löslighet i eter i närvaro af öfverskott af en vattenafgifvande substans bestämts; denna har varit antingen glaubersalt eller också rent vatten (eller rättare lösning af substans i vatten; som de använda substanserna varit föga vattenlösliga, kan substansens närvaro i vattenfasen ej nämnvärdt hafva inverkat på vattnets löslighet i eter.) — I dessa fall var det dessutom af intresse att utröna, om icke vattnets löslighet i etern ändrats i följd däraf att etern upptagit substans. Vattenhalten har bestämts så, att ett afmätt prof af lösningen utspädts med några volymer ren eter, så mättats med substans; af den funna mättningskoncentrationen kunde genom interpolation ur en förut upprättad tabell öfver substansens löslighet i eter af bekant vattenhalt vattenkoncentrationen beräknas.

Tabellerna. I dessa anföras i den första vertikalraden gram substans löst i en liter, i den andra lösningens normalitet i afseende på substans och i den tredje dess normalitet i afseende på vatten. Af horisontalraderna afser den med 1 betecknade förhållandena i ren eter, raderna 2a, 2b, 2c, 2d förhållandena i de olika vattenhaltiga eterprofven. Under ett streck står värden, erhållna då eter mättats sam-

Digitized by Google

tidigt öfver substans och vattenafgifvande ämne, 3 angifver värden erhållna med substans och vatten, 3a med substans och glaubersalt.

Benzoësyra.

	Gr. i liter	N. i $C_7H_6O_2$	N. i H_2O
1	187,68	1,5384	0
2b	203,50	1,6680	0,2050 (0,1683)
2c	210,82	1,7280	0,3075 (0,2506)
2d	217,56	1,7832	0,4100 (0,3317)
	244,78	2,0064	0,8542 (0,5968)
3	338,08	2,7712	3,4170 (2,7760)

Värdena inom parentes under »N. i H_2O» angifva vattenhalten korrigerad för volymtillökningen vid upplösandet af benzoësyra med antagande för benzoësyra i lösning af sp. v. 1,14, ett värde som ett orienterande försök med ren eter gaf mig. — Värdena i femte horisontalraden erhöllos, då 3 utspäddes med tre volymer ren eter; då 3 föresatt med 9 volymer ren eter, erhölls en mättningskoncentration af 216,06 g. i liter, ett värde som låg inom tabellens gränser och hvarur vattenhalten i de två försöken under strecket beräknats.

p. Nitrobenzoësyra.

	Gr. i liter.	N. i $C_7H_5NO_4$	N. i H_2O
1	6,90	0,0413	0
2b	10,48	0,0627	0,2050
2d	14,26	0,0854	0,4100
3	17,98	0,1071	0,6303

3 med 2 vol. eter löste 10,58 g.

Karbonsyrornas eterlöslighet höjes äfven i hög grad genom tillsats af små mängder alkohol; en viss höjning af lösligheten var väl här att vänta på förhand, då de undersökta karbonsyrorna äro lösligare i alkohol än i eter, dock äro de funna värdena i ögonen fallande höga. Eter försatt med vattenfri alkohol till normaliteten 0,6236 löste af benzoësyra 214,72, af p-nitrobenzoësyra 11,42 g. i liter Af o-nitrobenzoësyra löser sig i ren eter 130,26 g., i den alkoholhaltiga (0,6236 n.) etern 179,9 g. i litern, och ungefär likartadt inflytande hade alkohol på m-nitrobenzoësyrans löslighet. — Äfven aceton och ättiketer höja betydligt benzoësyrans eter-

Digitized by Google

löslighet; benzol, kloroform och kolsvafla hafva ringa inflytande; som regel tyckes gälla, att lösningsmedel, som lösa benzoësyran bimolekylärt, ej hafva något dylikt framträdande inflytande, som de monomolekylärt lösande ämnena. — Här må anföras lösligheten af benzoësyra i en del rena lösningsmedel, uttryckt i gram i liter lösning; aceton 266,5; ättiketer 234; benzol 67,7; kloroform 136; kolsvafla 43.

Pikrinsyra.

	Gr. i liter.	N. i $C_6H_3N_3O_7$	N i H_2O.
1	12,20	0,0534	0
2a	17,24	0,0753	0,1025 (0,1015)
2b	22,74	0,0993	0,2050 (0,2023)
2c	28,24	0,1223	0,3075 (0,3024)
2d	33,28	0,1453	0,4100 (0,4018)
3	82,04	0,3582	1,5135 (1,4885)

Värdena inom parentes vid den sista vertikalkolumnen äro korrigerade för volymtillökningen med antagande af att syran i lösning har samma sp. v. som i fast form, 1,788; korrektionen är tämligen obetydlig. 3 med 4 vol. ren eter löste 27,98 g. syra. — Eter med alkohol (0,6236 n.) löste 25,00 g. syra; eter med benzol (0,6472 n.) löste 15,4 g. syra. Pikrinsyrans lösning i ren eter är mycket svagt gulfärgad, vid tillsats af vatten (och äfven af alkohol) till lösningen blir denna intensivt gul.

Acetanilid.

	Gr. i liter.	N. i C_8H_9NO	N. i H_2O
1	12,52	0,0927	0
2b	21,02	0,1557	0,2050
2d	30,84	0,2284	0,4100
3a	36,14	0,2677	0,4911
3	77,24	0,5720	1,2235

3a med 2 volymer eter löste 19,24 g.; 3 med 4 vol. eter löste 23,16 g. — Eter med alkohol (0,6236 n.) löste 24,60 g.

Hydrokinon.

	Gr. i liter	N. i $C_6H_6O_2$	N. i H_2O
1	93,50	0,850	0
2b	119,00	1,082	0,2050
2d	140,86	1,281	0,4100

Digitized by Google

Då eter skakades med hydrokinon och vatten, båda i öfverskott, erhölls en tjockflytande vätska, som höll 370,7 g. substans i liter = 3,370 n.; då denna vätska försattes med 9 vol. ren eter, löstes 191,58 g. substans, ett värde som låg mycket öfver tabellens område; vätskans vattenhalt måste vara enorm, ungefär 8 à 9 normal.

Floretin (Floretinsyrefloroglucineter) visar enligt H. SCHIFF[1] ett liknande förhållande, i det denna i vatten föga lösliga kropp löser sig i ren eter till ungf. 4 promille, i eter med 1 % vatten däremot till ungf. 50 p. M.

Tereftalsyredimetylester.

	Gr. i liter	N. i substans	N. i H_2O
1	11,48 11,46	0,0591	0
2b	12.40 12,40	0,0639	0,2050
2d	12,94 12,98	0,0668	0,4100
3	13,38	0,0690	—

Benzil (ej fullt ren).

1	98,08	0,4670	0
3	116,98	0,5570	—

β-Naftokinon.

1	2,40	0,0152	0
3	3,34	0,0212	—

Ftalimid.

1	3,40	0,0231	0
2b	4,12	0,0280	0,2050
2d	4,92	0,0335	0,4100

α-Nitronaftalin.

1	221,8	1,282	0
3	245,1	1,416	—

p-Nitranilin.

1	18,72	0,1356	0
2b	25,00	0,1812	0,2050
2d	31,90	0,2312	0,4100
3	42,54	0,3083	0,6327

3 försatt med två vol. eter löste 29,98 g.

[1] Lieb. Ann. *229*, 373.

β-*Naftylamin* (förflyktigas något vid afdunstning).

1	58,56	0,4095	0
2b	65,18	0,4558	0,2050
2d	70,60	0,4938	0,4100
3	78,08	0,5460	0,6095

3 med 4 vol. eter löste 62,56 g.

Benzylsulfoxid.

1	2,30	0,0100	0
2b	3,10	0,0135	0,2050
2d	4,42	0,0192	0,4100

Sulfonal (ej vidare renad apoteksvara).

1	8,02	0,0352	0
2b	9,24	0,0405	0,2050
2d	10,44	0,0458	0,4100

Följande ämnens löslighet påverkades föga af vatten.

Benzylsulfid i ren eter 1,824 n. vid närvaro af vatten höjning af 0,1 %.

Azobenzol i ren eter 1,71 n. vid närvaro af vatten höjning af 0 %.

Fenantren (ej ren) i ren eter 0,82 n. vid närvaro af vatten höjning af 1,4 %.

Bestämningarna äro ej så noggranna, då dessa substanser äro något flyktiga.

Närvaro af vatten i öfverskott åstadkommer alltså följande löslighetsstegringar:

Benzoësyra 80 %, Hydrokinon 296 %, α-Nitronaftalin 10,5 %; Tereftalsyredimetylester 16,7 %, Benzil 19 %, β-Naftokinon 43 %, β-Naftylamin 33,3 %, Benzylsulfid, Azobenzol och Fenantren ej nämnvärd, vidare p-Nitrobenzoësyra 161 %, Pikrinsyra 573 %, Acetanilid 517 %, p-Nitranilin 127 %. I de fall där detta värde ej bestämts, kan anföras stegringen i eter med vatten 0,4100 n. Ftalimid 47,7 %, Benzylsulfoxid 92,2 %, Sulfonal 30,2 %.

Löslighetsstegringen är påtaglig för alla undersökta syrehaltiga kroppar samt af syrefria för *amidoföreningar;* för öfriga undersökta syrefria kroppar iakttages ingen stegring. Materialet är ej nog rikhaltigt för att uppsätta detaljerade regler

Digitized by Google

angående storleken af stegringen, så mycket mer, som en del af de undersökta substanserna hålla flera olika karaktäristiska grupper; så mycket kan dock sägas, att hydroxylhaltiga kroppar, karbonsyror och fenoler, alltid synas röna mycket stark inverkan.

Om en substans löslighet i eter nämnvärdt höjes genom närvaro af vatten, höjes också vattens löslighet i eter genom substansens närvaro. — Om kurvor upprättades, åskådliggörande förhållandet mellan löslighetstillväxt och vattenhalt, skulle dessa i olika fall få helt olikartade förlopp. I några fall som t. ex. tereftalsyredimetylester blir inflytandet af lika vattenmängd allt mindre, ju större vattenhalten är; i många fall är inverkan ungefär proportionell mot den tillsatta vattenmängden, så vid p-nitrobenzoësyra; i andra fall blir inverkan allt större, t. ex. vid acetanilid.

Angående tolkningen af dessa företeelser är följande att säga. Då de undersökta substanserna i allmänhet icke äro mera lösliga i vatten än i eter, var a priori ej någon löslighetsstegring att vänta; emedan ett ämne löst i en vätska i allmänhet sänker denna vätskas lösningsförmåga för andra ämnen, var snarare en sänkning att vänta I stället iakttages stora, stundom enorma höjningar; jag har vid kvicksilfverklorid (l. c.) och vid jod (l. c.), där alldeles likartade förhållanden råda, kunnat säkert bevisa, att orsaken här är att söka däri, att additionsprodukter mellan dessa kroppar och vatten existera i lösning, ehuru ej isolerbara såsom rena föreningar, och jag anser, att ej det ringaste tvifvel kan råda, att här samma förklaringssätt bör tillämpas.

Saken skulle då tänkas på följande sätt; i den rena eterlösningen finnes till en viss koncentration fria molekyler af substansen; vid tillsats af vatten uppträda nu nya molekylarter, substans + vatten, i lösningen, dess koncentration af fri substans sjunker och för att mättning skall äga rum, måste nya mängder substans gå i lösning, till dess koncentrationen af fri substans nått (ungefär) samma värde som i den rena eterlösningen. Detsamma gäller naturligtvis angående koncentrationen af vatten i närvaro af vatten i öfverskott i ren eter och i eter, som håller ett ämne löst. Om alltså eter-

Digitized by Google

lösning, mättad samtidigt öfver substans och öfver vatten, båda i öfverskott, analyseras, samt vidare mättningskoncentrationen i ren eter af substansen och af vatten (0,4711 n.) äro bekanta, hafva vi data tillräckligt för att skaffa oss en åtminstone approximativ kännedom om genomsnittssammansättningen af de i den förstnämnda lösningen förhandenvarande hydraten; dock böra vi härifrån kanske undantaga så koncentrerade lösningar som de af hydrokinon och af benzoësyra i närvaro af vatten erhållna, då här det lösande mediets egenskaper måste anses allt för olika den rena eterns. Följande genomsnittssammansättningar å de i samtidigt öfver substans och vatten mättad eter befintliga hydraten har jag på detta sätt beräknat: för p-nitrobenzoësyra 1 S + 2,4 H_2O; för pikrinsyra 1 S + 3,3 H_2O; för p-nitranilin 1 S + 0,93 H_2O; för β-naftylamin 1 S + 1 H_2O; för acetanilid 1 S + 1,58 H_2O.

För hvarje enskildt hydrat, som förekommer i lösningen, gäller en särskild jämnviktsekvation, som för hydratet $S_p(H_2O)_q$ har formeln:

$$\frac{(C_S)^p\,(C_{H_2O})^q}{[C_{S_p(H_2O)_q}]} = k.$$

Om q för alla hydrat är = 1 så finner man, att stegringen af mättningskoncentrationen af substansen genom tillsats af vatten är proportionell mot stigningen af koncentrationen enkelmolekyler H_2O. Enligt LINEBARGER[1] polymeriseras vatten i eterlösning och naturligtvis allt mer vid stigande koncentration, koncentrationen af enkelmolekyler H_2O stiger långsammare än totalvattenhalten, något som därför i fallet q = 1 skall gälla äfven för löslighetsstegringen af substansen. Som anmärkts visar löslighetsstegringen hos tereftalsyredimetylester ett dylikt förlopp; i självfva verket har i detta fall en beräkning, genomförd under förutsättning att blott ett hydrat, 1 S + 1 H_2O, existerar, gifvit en god jämnviktskonstant; någorlunda gäller detta äfven för β-naftylamin, däremot ej alls för p-nitranilin. Finnes åter hydrat närvarande, där q > 1, gälla andra regler, löslighetsstegringen blir då till en viss gräns, d. v. s. så länge det absoluta värdet af löslighetsstegringen är liten, starkare än tillväxten i koncentration af enkelmolekyler H_2O, såsom ju är fallet vid en hel del af de undersökta substanserna. Bestämmmes genom-

[1] Zeitschr. phys. Chem. *13*, 504.

Digitized by Google

snittssammansättningen hos hydraten vid närvaro af olika vattenafgifvande substanser, så måste denna, om flera hydrat existera och för en del af dessa $q > 1$, förskjutas till förmån för vatten öfver den substans som afgifver mest vatten; i själfva verket är för acetanilid genomsnittssammansättningen öfver glaubersalt[1] 1 S + 1,20 H_2O; öfver vatten 1 S + 1,58 H_2O.

I öfver vatten mättade lösningar är i många fall större delen af substansen närvarande som hydrat; af p-nitrobenzoësyra 61 %, af pikrinsyra 85 %, af p-nitranilin 58 %, af acetanilid 84 %, af β-naftylamin 25 %. Man kan säkerligen häraf draga slutsatser angående tillståndet i vattenlösning; i allmänhet torde gälla som regel att i vatten lösta ämnen äro i tämligen hög grad hydratiserade.

[1] Vatten löses af ren eter öfver glaubersalt till 0,4100 n.



Tryckt den 16 maj 1905.

Uppsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 8.

Katalyse durch Fermente.

Von

HANS EULER.

Mitgeteilt am 12. April 1905 durch O. PETTERSSON und S. ARRHENIUS.

Die Fermentreaktionen werden allgemein zu den katalytischen gerechnet, und sie folgen vielfach den für katalytische Reaktionen gefundenen Gesetzen, wenn auch kaum ein Enzym bekannt ist, das den Forderungen der Theorie für katalytische Reaktionen homogener Systeme vollständig genügt.

In letzter Zeit sind indessen gewisse Zweifel über die Anwendbarkeit der aus der Theorie der Lösungen hergeleiteten Gesetze auf enzymatische Reaktionen laut geworden. Es ist hervorgehoben worden, dass die Enzyme Kolloide sind oder mit solchen verbunden scheinen, dass sie sich also nicht im Zustand der echten Lösung befinden. Diese stark betonte Auffassung hat verschiedene Verfasser veranlasst, die Beziehungen zwischen homogenen katalytischen Reaktionen und Fermentwirkungen zu übersehen und den für letztere gefundenen empirischen Beziehungen andere Ableitungen anzupassen.

Es handelt sich hier (sofern nicht direkt wahrnehmbare Grenzflächen auftreten) um echte oder Pseudolösungen eiweissartiger Substanzen; dieselben als nicht gelöst anzusehen liegt meist kein Grund vor. Zwischen Lösungen hochmolekularer Stoffe und ultramikroskopischen Suspensionen ist der Übergang kontinuierlich, und es ist zu erwarten, dass die katalytischen Wirkungen gelöster Fermente von denen

Digitized by Google

ultramikroskopisch suspendierter nicht erheblich verschieden sein werden.

Ich habe nun die bis jetzt studierten Fermentwirkungen in zwei Gruppen zusammengestellt, um einen Überblick zu geben, inwieweit sich die Fermentwirkungen den Gesetzen katalytischer Reaktionen im homogenen System anschliessen. Es wurden dabei alle diejenigen Beziehungen aufgenommen, welche durch Zahlenmaterial genügend gestützt sind.

Versuchsbedingungen u. dergl. wurden nur so weit erwähnt, als sie zur Beurteilung der physikalisch-chemischen Ergebnisse erforderlich schienen; bezüglich der chemischen und biologischen Einzelheiten kann ich auf die bekannten Werke von DUCLAUX, HAMMARSTEN, OPPENHEIMER[1] und GREEN verweisen.

Experimentelle Ergebnisse über die Wirkungsweise der Fermente.

Reaktionen in (kolloidalen oder echten) Lösungen.

Pepsin. (E. SCHÜTZ, Zeitschr. physiol. Chem. 9. 577. 1885). Eine mit Thymol sterilisierte globulinfreie Lösung von Eieralbumin (etwa 1 g Albumin in 10 cc Lösung) wird mit etwa 5 cc 5 % Salzsäure und der Pepsinlösung versetzt, deren Gehalt bestimmt werden soll; diese Mischung wird auf 100 cc verdünnt und während 16 Stunden bei 37,5° gehalten. Man entfernt dann das Eiweiss aus der Lösung und bestimmt aus der optischen Drehung letzterer die Menge der gebildeten Peptone. In dieser Weise fand SCHÜTZ, dass die Verdauungsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus den Pepsinkonzentrationen ist.

J. SJÖQUIST verfolgte den Verlauf der peptischen Verdauung durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit (Skand. Arch. f. Physiol. 5. 1895). Von 4 Lösungen, 0,05 norm. in Bezug auf Salzsäure, enthielt jede 2,23 Albumin und ausserdem 2,5 resp. 5,10 und 15 cc Pepsinlösung. Es ergab sich, dass die Verminderung der Leitfähigkeit während der ersten zwei Stunden unzweideutig der Quadratwurzel aus der Pepsin-

[1] Die Fermente. 2. Aufl. Leipzig 1903.

Digitized by Google

konzentration proportional ist. Bei weiter fortschreitender Reaktion wird nach SJÖQUIST die Geschwindigkeit eine andere. Leider fehlen die Angaben der Endwerte der Leitfähigkeit, mit welchen der zeitliche Verlauf der Verdauung hätte berechnet werden können.

Später haben HUPPERT und SCHÜTZ in Pflügers Archiv 80, 470 (1900) die bereits erwähnten Resultate von E. SCHÜTZ und weitere Versuche mit Albumin und Pepsin mitgeteilt. Die entstehenden sekundären Albumosen wurden wieder polarimetrisch bestimmt. Zunächst ist wieder das oben erwähnte Ergebnis von SCHÜTZ zu erwähnen »dass sich die Mengen der gebildeten sekundären Albumosen verhalten wie die Quadratwurzeln aus den Zeiten». Ferner »stehen die Mengen des verdauten Albumins, die Summe der Zwischenprodukte und die Mengen der sekundären Albumosen in demselben Verhältnis wie die zu den Versuchen verwendeten Albuminmengen, nämlich 1 : 2 : 3 : 4.

Da die Anwendbarkeit der von E. SCHÜTZ benutzten polarimetrischen Methode angezweifelt werden konnte (die Proportionalität zwischen Proteolyse und Drehungsänderung war von E. SCHÜTZ nicht sichergestellt worden), stellte JULIUS SCHÜTZ[1] neue Versuche mit gelöstem Hühnereiweiss in der Weise an, dass er das unverdaute Eiweiss seiner nach 15 Stunden entnommenen Versuchsproben coagulierte und im Filtrat den Stickstoff nach Kjeldahl bestimmte. Auch durch diese Versuche wurde die SCHÜTZ'sche Regel bestätigt. Nur bei sehr hohen Pepsinkonzentrationen verliert dieselbe ihre Gültigkeit, wie schon E. SCHÜTZ festgestellt hatte.

Der Methode wegen ist hier noch die Mitteilung von SPRIGGS[2] zu erwähnen, welcher auf Vorschlag KOSSELS den Verlauf der Pepsinwirkung durch Messungen der inneren Reibung im Ostwald'schen Viscosimeter verfolgte.

Über die peptische und tryptische Proteolyse von Weizenprotëin durch Malzextrakt hat FR. WEIS[3] sehr zahlreiche Versuche angestellt. Er fand dass die peptische Wirkung relativ schnell verläuft während die tryptische Zerlegung der Albumosen langsam weitergeht; beide Wirkungen können bis

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 30. 1. 1900.
[2] Journ. of physiol. 28, V. 1902.
[3] Meddelelser fra Carlsberg-Lab. V. 127. 1903.

Digitized by Google

zu einem gewissen Grad getrennt werden. Von den Resultaten, deren eingehendere Bearbeitung vielfach auf Schwierigkeiten stösst, ist hervorzuheben, dass auch bei der Proteolyse des Pflanzenproteins in einem gewissen Konzentrationsgebiet wenigstens die SCHÜTZ'sche Regel zu gelten scheint. Der Exponent der Fermentkonzentration wächst nach der Versuchen p. 176 l. c. mit steigender Verdünnung des Ferments von 0,5 bis 1. Ferner habe ich die Versuchsreihen berechnet, in welchen WEIS die Konzentration des Substrats (Proteins) variiert hat. Das Resultat kann z. B. aus folgender Tabelle entnommen werden.

Nach 5 Stunden[1].

Protein-konzentration a	Umgesetzter N in Prozenten des Gesammt-N	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$K \cdot a \cdot 10^6$
1 %	36.2	0.00065	65
2 %	25.9	0.00043	86
3 %	20.3	0.00033	100
4 %	16.0	0.00025	100
5 %	13.2	0.00020	102

Nach 2 Stunden[1].

Protein-konzentration a	Umgesetzter N in Prozenten des Gesammt-N	$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$	$K \cdot a \ 10^6$
1 %	22.0	0.00090	90
2 %	17.0	0.00067	134
3 %	13.1	0 00051	153
4 %	9.1	0.00035	140
5 %	7.9	0.00030	150

Die Reaktionskonstante K sinkt mit steigender Proteinkonzentration, das Produkt $K \cdot a$ (a = Anfangskonzentration des Proteins) steigt anfangs mit steigendem a und wird bei grösseren Proteinkonzentrationen in einem gewissen Gebiet konstant.

[1] Die Zahlen der beiden Tabellen sind in 2 getrennten Versuchsreihen erhalten worden, und deshalb unter sich nicht vergleichbar.

Digitized by Google

Die Einwirkung von Trypsin auf Gelatine haben V. HENRI und LARGUIER DES BANCELS (C. r. 136, 1581 1902) mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen studiert. Indem sie, wie früher SJÖQUIST, die Änderung der Leitfähigkeit dem Fortschreiten der Reaktion proportional setzen finden sie die Formel $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$ bestätigt.

Fibrinferment. E. FULD, Hofmeisters Beitr. 2. 514. 1902. Das Plasma von Vogelblut wurde mit der Fermentlösung (Extrakt eines Muskels mit 0,8 %-iger Kochsalzlösung) vermischt. Die Gerinnungsgeschwindigkeit steigt langsamer als der Fermentgehalt; die SCHÜTZ'sche Regel stimmt annähernd; genauer stimmten die Beziehungen $\frac{k_1}{k_2}=\left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{0.585}$ (k = Gerinnungsgeschwindigkeit, c = Fermentkonzentration). Für lange Gerinnungszeiten, also kleine Enzymkonzentrationen gilt diese Beziehung nicht mehr, die Gerinnungsdauer nimmt dann unverhältnismässig schnell zu.

Labferment. (*Chymosin*). Eingehende Versuche über die Milchgerinnung durch Lab sind neuerdings von E. FULD, Hofmeisters Beitr. 2, 169. 1902 angestellt worden, und zwar mit Mischungen aus frischer Kuhmilch und Wittes Lab. Er fand die schon früher bekannte Proportionalität zwischen Gerinnungsgeschwindigkeit und Enzymkonzentration. Weiters stellte FULD fest, dass das Lab auf die Milch mit gleichförmiger Geschwindigkeit wirkt, und zog hieraus den richtigen Schluss, dass die Konzentration an unverändertem Kasein ohne jeden Einfluss auf den Process ist. Die Proportionalität erfährt auch für beliebig kleine Labdosen und beliebig lange Zeiten keine Einschränkung. Näheres über den Labungsvorgang siehe l. c. p. 176[1].

Diastase (Amylase). Bereits aus älteren Versuchen geht hervor, dass die Spaltung des Stärke angenähert proportional ist der Quadratwurzel aus der Konzentration der Malzdiastase.

Nach neueren Versuchen von V. HENRI (Lois générales des diastases. Paris 1903) verläuft die Stärkespaltung nach der logarithmischen Kurve, wenn man die gebildete Maltose als Mass der Reaktionsgeschwindigkeit nimmt.

[1] Vergl. auch H. Reichel und K. Spiro, Hofm. Beitr. 6, 68. 1904.

Digitized by Google

Speichel-Diastase wirkt ebenfalls proportional der Wurzel aus der Konzentration.

H. T. BROWN u. T. A. GLENDINNING. (Journ. Chem. Soc. 81, 388. 1902). Wässriger Malzextrakt wird mit 3-prozentigen Lösungen löslicher Stärke vermischt. In von Zeit zu Zeit herausgenommenen Proben wird das Enzym durch Kochen zerstört und die gespaltene Menge Stärke gravimetrisch mit Fehlings Lösung bestimmt.

Der Reaktionsverlauf schiesst sich ziemlich gut der Formel $\frac{1}{2t}\log\frac{1+x}{1-x}=K_1$ an.

Invertase. Die ersten Forscher, welche den Reaktionsverlauf dieses Fermentes eingehender studierten, waren O'SULLIVAN u. TOMPSON (Journ. Chem. Soc. 57, 834. 1890) und TAMMANN (Zeitschr. physiol. Chem. 16, 312. 1891). O'SULLIVAN und TOMPSON extrahierten Hefe, die zweimonatlicher Selbstverdauung ausgezetzt war und fällten den Extrakt mit Alkohol. Sie selbst zogen aus ihren Messungen den Schluss, dass die fermentative Inversion gleichwie die Säureinversion der logarithmischen Kurve folgt. Indessen zeigte Henri (l. c.) dass die Werte von K nicht konstant sind sondern dauernd wachsen. Im Gegensatz fand TAMMANN, dass die Invertasewirkung nicht durch eine logarithmische Kurve darstellbar ist, sondern komplizierteren Gesetzen gehorcht; der Reaktionsverlauf ändert sich wesentlich bei wechselnder Fermentmenge. Vergl. l. c. Tab. V. Bei wachsender Rohrzuckermenge tritt eine starke Verzögerung der Anfangsgeschwindigkeit ein.

Nach DUCLAUX[1] ist die Geschwindigkeit der fermentativen Inversion während der ganzen Reaktion konstant, also die invertierte Zuckermenge einfach proportional der Zeit, $\frac{dx}{dt}=$ konst.

V. HENRI (Zeitschr. physik. Chem. 39, 194. 1901). Das Ferment wurde aus dem wässrigen Hefeextrakt mit Alkohol gefällt, das (im Vakuum aufbewahrte) Pulver mit Wasser verrieben und die Lösung filtriert. Es ergab sich, dass die Inversion des Rohrzuckers durch Invertin dem Gesetz $2K_1 = \frac{1}{t}\log\frac{a+x}{a-x}$ folgt. Die Konstante K_1 ändert sich mit der An-

[1] Ann. de l'Inst. Pasteur XII, 96. 1898.

Digitized by Google

fangskonzentration a und zwar ist sie um so grösster je kleiner a ist. Das Produkt $2K_1a$ wächst mit steigendem a für kleinere Konzentrationen (unterhalb 0,15 norm. Rohrzucker) bleibt für mittlere Konzentrationen (0,15—0,5 norm.) konstant und sinkt für weiter steigende Konzentration a. Für Rohrzuckerkonzentrationen von 0,4—0,1 normal ist die Inversionsgeschwindigkeit proportional der Fermentkonzentration. Bei höherer Zuckerkonzentration (0,5 norm.) steigt die Geschwindigkeit (K) langsamer als die Konzentration der Invertase.

Maltase. Hier liegen zwei vorläufig nicht vereinbare Angaben vor.

E. F. ARMSTRONG hat schnell getrocknete Hefe mit Wasser extrahiert und den filtrierten klaren Extrakt angewandt (Proc. Roy. Soc. 73, 500). Berechnet dieser Autor seine Messungen nach der Formel $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x} = K$, so nehmen die K-Werte mit der Zeit stark ab. Dagegen finden V. HENRI und M[lle] CH. PHILOCHE (Soc.Biol. 57, 171. 1904), dass nach ihren Versuchen die aus der obigen Formel berechneten K-Werte zuerst sehr stark ansteigen und später etwas fallen. Bessere Konstanz liefert die Berechnung nach der für Invertase aufgestellten Formel $K_1 = \frac{a}{t}\log\frac{a+x}{a-x}$ beziehungsweise der Formel von Bodenstein $K_2 = \frac{a}{t}\left[2\frac{x}{a} + \log\frac{a}{a-x}\right]$. Wie letztere Autoren gefunden haben, verzögert übrigens Lävulose die Maltasewirkung stärker als Glukose.

Laktase. Auch bei diesem Ferment zeigt sich deutlich die Abhängigkeit der Reaktion vom Konzentrationsverhältnis Enzym: Substrat. E. F. ARMSTRONG[2] hat über die Einwirkung von Laktase auf Milchzucker Versuche mitgeteilt, welche zur Orientierung dienen können. Von diesen seien hier zwei mitgeteilt: (x = hydrolysierter Milchzucker in Prozenten ausgedrückt, $K = \frac{1}{t}\log_{10}\frac{100}{100-x}$.

[1] Einige Versuche über die Einwirkung von Hefemaltase auf Maltose teilt auch R. O. Herzog mit. (Zeitschr. f. Allg. Physiologie 4, 177. 1904.)
[2] Proc. Roy. Soc. 73, 506, 1904.

Digitized by Google

2 g Milchzucker in 100 cc.

100 cc Enzymextrakt			40 cc Enzymextrakt		
t Stunden	x	K	t Stunden	x	K
1	22,1	0,1085	1/3	3,2	0,0423
2	31,2	0,0812	2/3	6,4	0,0430
3	38,9	0,0713	1	9,6	0,0438
4	45,8	0,0665	1 1/2	13,2	0,0410
5	51,5	0,0629	2	16,4	0,0389
6	56,6	0,0604	3	20,8	0,0338
10	69,0	0,0509	5	25,2	0,0252
38	98,0	0,0447	100	89,6	0,0082.

Emulsin. Wir verdanken TAMMANN[1] quantitative Untersuchungen über die Spaltung von Amygdalin, Salicin, Arbutin und Coniferin, welche z. T. polarimetrisch ausgeführt wurden, zum Teil durch Bestimmung des Traubenzuckers. Es ergab sich, wie beim Invertin das Resultat, dass die Spaltungen durch das Emulsin unvollständig verlaufen »weil das Ferment sich während der Reaktion in eine unwirksame Modifikation umwandelt». Diese Umwandlung, die Lähmung des Ferments, wird durch die Spaltungsprodukte veranlasst, doch kommt nicht diesen ausschliesslich jene Eigenschaft zu. Die unwirksame Fermentmodifikation ist nur unter den Bedingungen des Endzustandes existenzfähig; werden diese verändert so kann die Reaktion weiter verlaufen.

Auch V. HENRI fand, dass die Emulsinspaltung nicht der logaritmischen Kurve der Säurespaltung folgt; die Reaktionskonstante nimmt im Verlauf der Reaktion dauernd ab. Wie bei der Invertase verzögert sowohl das Substrat wie die Spaltprodukte die Geschwindigkeit; aber — im Gegensatz zur Invertase — verzögern letztere *stärker* als das Substrat.

Dergleichen kann die Spaltung von Salicin und Amygdalin nach R. O. HERZOG durch eine Gleichung von der Form $\frac{dx}{dt} = (K_1 - K_2)(a - x)$ dargestellt werden[3].

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 16, 3. 1892.
[2] Lois générales des diastases.
[3] K. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam 1903.

Digitized by Google

Lipasen und Butyrasen. J. H. KASTLE u. A. S. LOEVENHART (Amer. Chem. J. 24, 491. 1902). J. H. Kastle, M. E. Johnstone u. E. Elvove (Amer. Chem. J. 31, 521. 1904). Das Ferment wurde aus Schweinsleber gewonnen, und es wurde nur filtrierter Extrakt angewandt. Die hydrolytische Spaltung des Aethylbutyrats wurde nach der Formel für Reaktionen 1. Ordnung berechnet. Die Abnahme der Konstanten führen die Verf. auf den schädigenden Einfluss der entstehenden Säuren zurück. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist angenähert proportional der Enzymkonzentration. Nach Kastle und Loevenhart[1] bildet ihr Enzym aus Alkohol und Buttersäure Aethylbutyrat zurück. Bei relativ hohen Esterkonzentrationen ist die in der Zeiteinheit hydrolysierte Estermenge unabhängig von der Konzentration des Esters, es ist also $K . a$ = konst.

Das *fettspaltende Ferment des Magens* hat bereits früher W. STADE[2] sehr eingehend und konsequent untersucht. Die Versuche wurden mit einer Mischung von Eigelblösung und neutralisiertem Magensaft angestellt. Ich habe den zeitlichen Verlauf der Fettspaltung nach den von Stade gegebenen Versuchsdaten berechnet; folgende zwei Tabellen zeigen das Resultat.

Stunden	Abgespaltene Fettsäuren in Prozenten	$K.6.10^4$	Stunden	Abgespaltene Fettsäuren in Prozenten	$K.6.10^5$
2	20.4	50	12	24.1	100
4	25.6	32	16	25.4	80
6	29 8	26	20	27.3	69
8	35.3	24	36	39.5	61
10	37.6	20	40	40	55
25	49.5	12	46	46.2	51
30	54.8	11	65	53.6	51
75	77.5	8			

Die Konstanten K sind nach der für monomolekulare Reaktionen gültigen Formel berechnet. Die Abnahme derselben ist die gleiche wie die von Kastle für Aethylbutyrat gefundene, und ist sehr wahrscheinlich durch die entstehenden Säuren hervorgerufen.

[1] Amer. Chem. J. 24, 491. 1901.
[2] Hofm. Beitr. 3, 291. 1902.

Digitized by Google

Was den Einfluss der Fettkonzentration betrifft, so ist bei kleinen Fettmengen die Spaltungsgeschwindigkeit unabhängig von der Fettkonzentration, es wird also von einer bestimmten Fermentmenge in der Zeiteinheit prozentisch gleich viel Fett zerlegt. Grössere Fettmengen werden langsamer gespalten. Versuche über den Einfluss der Fermentkonzentration bestätigen das schon früher von Volhard mitgeteilte Resultat, dass auch das Magensteapsin der Regel von Schütz folgt und zwar sehr genau. Bezeichnet p die Konzentration der Verdauungsprodukte, f. die Steapsinkonzentration, t die Zeit in Stunden, ist $k = \frac{p}{\sqrt{ft}}$ konstant wie z. B. folgende Versuchsreihe zeigt:

p		f	$= k$
24,5	:	5	= 4,9
19,5	:	4	= 4,9
15,0	:	3	= 5,0
8,5	:	2	= 4,25
4,7	:	1	= 4,7

Zymase. Den Verlauf der zellfreien Gärung habe ich neuerdings in BUCHNER's Laboratorium untersucht[2]. Die Bereitung des zur Vergärung der Glukose angewandten Presssaftes geschah nach den Vorschriften von E. Buchner (Vergl. die Monographie: Die Zymasegärung, München, 1903). Die bei der Gärung entweichende Kohlensäure wurde teils durch Wägung, teils volumetrisch bestimmt.

Der Ausdruck $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = k$ zeigte sich ziemlich konstant, solange nicht Eiweissniederschläge in der Lösung auftraten; dies war stets in der zweiten Hälfte der Reaktion der Fall, in welcher k stark sank.

Mit steigender Zuckerkonzentration nimmt die Gärungsgeschwindigkeit stark ab. In 4 Versuchsreihen wurde die Konzentration des Zuckers im Verhältnis 1 : 4 variiert. Die Konstanten k verhalten sich in Versuch:

---

[1] Zeitschr. klin. Med. 42, 414 und 43, 397 (1901).
[2] Zeitschr. physiol. Chem. 44, 53, 1905.

Digitized by Google

	k_1		k_2	
Nr. 5	0,000025	:	0,000120	= 1 : 4,8
Nr. 4	0,000052	:	0,000244	= 1 : 4,7
Nr. 7	0,00015	:	0,00075	= 1 : 5,0
Nr. 6	0,00020	:	0,00097	= 1 : 4,85

Wie ersichtlich ist die Geschwindigkeit der Anfangskonzentration nicht umgekehrt proportional und $k.a$ ist somit keine konstante Grösse, sondern wird im untersuchten Gebiet um so grösser, je kleiner a wird.

	$k_1 a_1\ 10^6$	$k_2 a_2\ 10^6$
Nr. 5	100	120
Nr. 4	208	244
Nr. 7	600	750
Nr. 6	800	970

2. Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt *schneller* als die Konzentration des Presssaftes aber durchgehends langsamer als das Quadrat derselben. Berechnet man den Exponenten n nach der Gleichung

$$\frac{\log k_1 - \log k_2}{\log c_1 - \log c_2} = n$$

so findet man, dass n bei gleichem Zuckergehalt mit abnehmendem k_1 also mit abnehmender Konzentration der Zymase steigt, wie folgende Berechnung zeigt:

k_1	n
0,000100	1,29
0,000086	1,33
0,000035	1,52
0,000012	1,67

Die Zahlen scheinen darauf hinzudeuten, dass bei sehr hoher Gärkraft Proportionalität zwischen der Konzentration des Pressaftes und der Gärungsgeschwindigkeit erreicht würde.

3. Wird eine konstante Menge Pressaft und Zucker verdünnt, so ergibt sich (angenähert) umgekehrte Proportionalität zwischen dem Volumen der Lösung und der Reaktionsgeschwindigkeit.

Oxydasen. G. BERTRAND fand (Bull. Soc. chim. 17, 753 (1897) dass die Oxydationsgeschwindigkeiten unter dem Ein-

Digitized by Google

fluss der Laccase sowohl durch die Konzentration des Ferments als des hydrolysierten Teiles der anwesenden Mangansalze bedingt werden.

Das oxydierende Ferment von Lebergeweben ist bezüglich seines Wirkung auf Salicylaldehyd sehr eingehend von A. MEDWEDEW untersucht worden (Pflüg. Arch. 65, 249 (1896) 74, 193 (1899) 81, 540, 1900 und 103, 403, 1904).

Bezüglich des *Endzustandes* bezw. Gleichgewichtes ergab sich Folgendes: Erster Fall; relativ hohe Konzentration des Salicylaldehyds in neutraler-saurer Lösung. Die Konzentration des Oxydationsproduktes (Salicylsäure ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration der zu oxydierenden Substanz und annähernd proportional dem Quadrate der Konzensration des Fermentes. Zweiter Fall; relativ hohe Konzentration des Salicylaldehyds in neutraler-alkalischer Lösung: Eine und dieselbe Menge des Fermentes gibt zum Schluss der Reaktion d. h. bis zum vollständigen Erschöpfen der Oxydationsfähigkeit eine und dieselbe Menge Säure, unabhängig von der Konzentration des Aldehyds.

Bezüglich der *Geschwindigkeit* wurde gefunden: a) Wird der Fermentmenge in eine überschüssige Menge Aldehyd a zugesetzt, so ist die Oxydationsgeschwindigkeit proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Aldehyds. Durch die Oxydation wird das Ferment inaktiviert; die Inaktivierungsgeschwindigkeit lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken

$$\frac{dx}{dt} = k\sqrt{a - ax}\,.\,(m - x)$$

wenn m die Konzentration des Fermentes, a diejenige des Aldehyds und x die Konzentration des zur Zeit t inaktivierten Fermenten bedeuten.

b) Die Konzentration des Aldehyds ist geringer als diejenige, welche durch die vorhandene Fermentmenge oxydiert werden kann; in diesem Fall ist die Oxydationsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate der Konzentration des Aldehyds

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$$

wenn x die Konzentration des zur Zeit t umgesetzen Aldehyds und a dessen Anfangskonzentration bedeuten.

Digitized by Google

Katalasen. Diese von O. LOEW[1] als besondere Art aufgestellten Enzyme folgen in ihrer Wirkung auf H_2O_2 — wenigstens in einem gewissen Konzentrationsgebiet — den Forderungen der chemischen Dynamik. G. SENTER hat ein H_2O_2 zersetzendes Ferment aus defibriniertem Blut gewonnen[2], W. ISSAJEW[3] hat ein solches Ferment mit Wasser aus Hefe extrahiert; ich habe Extrakte aus Boletus scaber[4] und aus tierischem Fett[5] näher untersucht. Die fermentative Spaltung des Wasserstoffsuperoxyds erwies sich bei den vier untersuchten Katalasen als eine Reaktion erster Ordnung, welche proportional mit der Konzentration des Enzyms verlauft. Die Abweichungen, welche ISSAJEW bei der Hefekatalase gefunden hat sind wohl zum Teil durch mangelnde Reinheit der Lösung zu erklären — die Hefe ist bekanntlich schwer zu reinigen. Kleinere Abweichungen treten auch bei den übrigen Katalasen auf, wenn die Wasserstoffsuperoxydlösung konzentriert nämlich $^1/_{100}$—$^1/_{300}$ norm., (SENTER), bezw. das Enzym relativ verdünnt (EULER) zur Wirkung kommt.

Zum Vergleich mit den Katalasen sei hier noch auf die Wirkungsweise des kolloidalen Platins in Wasserstoffsuperoxydlösungen hingewiesen. (BREDIG u. seine Schüler). Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in neutraler und saurer Lösung geschieht nach der Formel $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist, wenig abhängig von Anfangskonzentration des Wasserstoffsuperoxyds. Die Wirkung des kolloidalen Platins steigt schneller als dessen Konzentration, der Wert $n = \frac{\log K_1 - \log K_2}{\log c_1 - \log c_2}$ wechselte zwischen 1,59 und 1,33.

Reaktionen in heterogenen Systemen[6].

Die ersten Versuche über den Einfluss der Fermentmenge auf die Geschwindigkeit der Pepsinverdauung hat E. BRÜCKE

[1] Rep. U. S. Department of Agriculture, Washington 1901.
[2] Zeitschr. phys. Chem. 44, 257 1903 und Proc. Roy. Soc. 74, 201—2 1904.
[3] Zeitschr. physiol. Chem. 42, 102 1904.
[4] Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 1, (1904).
[5] Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi 1, 357 (1904).
[6] In der Tabelle p. 18—19 sind die für heterogene Systeme gefundenen Beziehungen eingeklammert [ ].

Digitized by Google

angestellt (Wiener Sitzungsber. 37, 131. 1859). Er fand folgende Zeiten für die Auflösung von Fibrinflocken in einer mit Salzsäure versetzten Pepsinlösung:

Pepsingehalt	1	2	4	8	16	32
Auflösungszeiten	15 3/4	12 1/3	7 1/4	3 2/3	3	1 1/2

Während also bei geringen Pepsinmengen die Auflösungszeiten wenig mit der Menge des Ferments sich verändern, tritt bei relativ hohen Pepsinkonzentrationen Proportionalität zwischen Geschwindigkeit u. Fermentmenge ein.

Pepsin. Mit Hülfe der METT'schen Methode[1] haben BORISSOW[2] und SAMOJLOFF[3] die Regel von SCHÜTZ geprüft und bestätigt.

J. SJÖQUIST hat die Pepsinwirkung auch im heterogenen System untersucht[4]. Die angewandten Konzentrationen waren 0,05 norm. HCl und 2 g Eiweiss in 100 cc, während die Pepsinmengen in den Verhältnissen 1 bis 8 variiert wurden. Wesentlich ist, dass die Digestionsproben sich im Thermostaten (37°) in steter Bewegung befanden. Von Zeit zu Zeit herausgenommenem Proben wurden schnell abgekühlt und zentrifugiert, wobei sich das ungelöste Eiweiss wie ein fester Kuchen absetzte. Es zeigte sich, dass der Reaktionsverlauf der Pepsindigestion — durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$\frac{dx}{dt} = \text{konst.}\, P(10{,}40 - x)$$

worin x die umgesetzte Eiweissmenge, t die Zeit in Stunden, P die relative Pepsinquantität und 10,40 die zu lösende Eiweissmenge (Anfangskonzentration) ist. Es war also unter diesen Umständen die Umsetzung in jedem Moment der noch umzusetzenden Menge proportional.

---

[1] Diese hauptsächlich in Pawlows Laboratorium (Vergl.: Arbeit der Verdauungsdrüsen, p. 31) vielfach angewandte Methode besteht darin dass in ein Glasröhrchen von 1 bis 2 mm Lichtung das flüssige Hühnereiweiss eingesogen und darin bei einer bestimmten Temperatur koaguliert wird: sodann wird das Glasröhrchen in kleine Stücke geschnitten, die in 1 bis 2 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit gethan werden. Die Proben werden gewöhnlich auf 10 Stunden in den auf 37°—38° C. regulierten Thermostaten gestellt. An den Enden der kleinen Glasröhren geht nun die Lösung des Eiweisses vor sich. Nach Ablauf der bestimmten Frist misst man mit Hülfe eines Millimeterlineals die Länge des ganzen Röhrenstückes und die Länge des in ihm unverdaut zurückgebliebenen Eiweisscylinders.

[2] Dissertation, Petersburg 1891.

[3] Arch. Sc. Biol. II, 699. 1893.

[4] Skand. Arch. f. Physiologie 1895.

Digitized by Google

Trypsin. Nach PAWLOW (l. c. p. 33) hat die SCHÜTZ-BORISSOW'sche Regel auch für Trypsin volle Gültigkeit.

Später hat H. M. VERNON[1] im Wesentlichen nach der METT'schen Methode gearbeitet und glaubt aus seinen Resultaten den Schluss ziehen zu können, dass sich die Digestionsgeschwindigkeiten wie die Quadratwurzeln aus den Trypsinkonzentrationen verhalten.

L. POLLAK hat neuerdings[2], ebenfalls mit der Methode von METT die Wirkungsweise seines isolierten, auf Gelatine wirkenden tryptischen Fermentes Glutinase untersucht und gelangt nach folgender Zusammenstellung zum Resultat, dass die Wirksamkeit des isolierten Leimfermentes zwar nicht genau der Regel von SCHÜTZ entspricht, sich derselben aber doch weit mehr annähert als das beim Fermentgemenge eines gewöhnlichen Pankreasinfuses oder des GRÜBLER'schen Trypsins der Fall ist.

Isolierte Glutinaselösung	Verd. Gelatine	
	Gefunden	Berechnet
cc	mm	mm
2	6.5	6.5
2 + 2 cc H_2O	4.5	4.5
2 + 4 „ „	4	3.72
2 + 6 „ „	fast 3.5	3.25
2 + 8 „ „	3	2.9
2 + 10 „ „	2.5	2.69
2 + 16 „ „	1.5	2.17
2 + 30 „ „	0.5	1.6

Das *amylolytische Ferment des Pankreassaftes* verzuckert Stärke gleichfalls nach der Regel von SCHÜTZ-BORISSOW, wie Versuche von GLINSKI und WALTHER[3] gezeigt haben welche in Pawlows Laboratorium dünne Glasröhrchen mit gefärbtem Stärkekleister füllten und nach einer gewissen Zeit (1/2 Stunde) die Länge der aufgelösten Stärkesäule massen.

Über die Umwandlung von Stärkekleister in Zucker durch *Speichelferment* liegt eine ältere Arbeit von COHNHEIM[4] vor.

[1] Journ. of Physiol. 26, 420 (1901).
[2] Hofm. Beitr. VI, 95. 1904.
[3] Vergl. PAWLOW, Arbeit der Verdauungsdrüsen, s. 34.
[4] Virchows Archiv 28, 246. 1863.

Digitized by Google

Auch eine Untersuchung von A. SCHWARZER[1] über die Einwirkung von *Diastase* auf Stärkekleister ist hier zu erwähnen.

Lipasen. Das Cytoplasma von Ricinussamen spaltet Baumöl in Gegenwart von (mit Essigsäure) angesäuertem Wasser. Diese Fermentwirkung hat M. NICLOUX[2] untersucht. Bei sehr starker Fermentwirkung sind die Werte $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x} = K$ konstant. Kleine Mengen Cytoplasma (suspendiert) im zu spaltenden Öl wirken proportional ihrer Menge.

Zymase. J. H. ABERSON[3] hat die alkoholiche Gärung der Glykose sehr eingehend untersucht. Hefe (»Koningsgist» aus einer Spirituosenfabrik in Delft) wird in einer mit Nährlösung versetzten Glykoselösung suspendiert und in einem Rotationsapparat geschüttelt.

Von Zeit zu Zeit herausgenommene Proben werden von der Hefe abfiltriert, worauf der Zuckergehalt polarimetrisch bestimmt wird. Berechnet man die Versuche wie wenn ein homogenes System vorläge, so ergibt sich, dass die nach Formel $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ berechneten Konstanten erheblich steigen (wobei der Zuwachs der Hefe bereits berücksichtigt ist. Eine bessere Konstanz hat ABERSON für die Werte $K_2 = \frac{1}{t} \log \frac{a+x}{a-x}$ gefunden. Die Geschwindigkeit der Gärung ist der Hefemenge nahezu proportional. Die K_2-Werte nehmen mit steigender Anfangskonzentration a des Zuckers ab, dagegen steigen die Produkte $K_2 . a$ mit steigendem a.

Die sehr zahlreichen Versuche ABERSONS über den Endzustand der Glukoselösungen, welcher unter den verschiedenen Bedingungen erreicht wird und über die Umkehrbarkeit der Gärung können hier nicht besprochen werden.

R. O. HERZOG hat vorläufige Versuche veröffentlicht, welche er mit Aceton-Dauerhefe (Zymin aus der Fabrik Schrader) angestellt hat. Der Verlauf der Gärung wurde durch Wägung der entwickelten Kohlensäure verfolgt. Auch HERZOG hat die Emulsion von Zymin in Glukoselösungen rechnerisch als homogenes System behandelt.

[1] Journ. f. prakt. Chem. 1, 215. 1870.
[2] C. r. Soc. Biol. 56, 840. 1904. Siehe ferner V. HENRI u. M. NICLOUX, C. r. Soc. Biol. 57, 175. 1905.
[3] Rec. Trav. Chim. d. Pays-Bas 22, 78. 1904.
[4] Zeitschr. physiol. Chem. 37, 149. 1902.

Digitized by Google

Der Reaktionsverlauf lässt sich teilweise durch die Formel $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$, teilweise durch $\frac{1}{t}\log\frac{a+x}{a-x}$ besser darstellen. Als Exponent n der Gleichung $\frac{K_1}{K_2}$ gibt HERZOG den Wert $n=2$ an.

Um zu erfahren, wie sich dieser Exponent mit der Konzentration der Zuckerlösungen ändert, habe ich noch weitere Versuche mit Acetondauerhefe angestellt, und zwar ist mir von der Firma A. SCHRADER ein glykogenarmes Präparat geliefert worden, dessen Selbstgärung vollständig vernachlässigt werden konnte. Die entwickelte Kohlensäure wurde volumetrisch bestimmt[1] und zwar entwickelte sich die Kohlensäure ständig unter mechanischem Schütteln und unter dem Unterdruck von ½ Atmosphäre. Fehler durch Übersättigung wurden dadurch vermieden. Diese Versuchsanordnung dürfte der von HERZOG angewandten vorzuziehen sein; den Verlauf der Gärung fand ich wenigstens durchaus regelmässiger als HERZOG, wie z. B. folgende Zahlen zeigen:

20 cc 1 norm. Glukoselösung

3.6 g Zymin …em Versuch entwickelt: 138 cc CO_2								
…inuten	0	36	93	118	192	258	393	443
…ckelter …,760 mm	0	34	82	102	164	222	320	349

1.2 g Zymin Vor dem Versuch entwickelt: 12 co CO_2							
Zeit in Minuten	0	36	92	188	256	391	440
cc entwickelter CO_2 20°, 760 mm	0	5	13	25.5	35	50	59

Berechnet man meine Resultate in der Art wie dies HERZOG (l. c.) tut, so erhält man nach dem Ausdruck $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$ eine sehr befriedigende Konstanz.

Ich arbeitete mit 0,5, 1, 1,5 und 2 norm. Glukoselösungen und variierte die Zymasemenge wie in obigem Versuch, ausserdem im Verhältnis 1 : 2 (3 bezw. 1,5 g Zymin auf 20 cc Lösung). Gegen meine Erwartung ergab sich aus meinen Versuchen das Resultat für das von mir untersuchte Konzentrationsgebiet, dass *die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zyminmenge um so stärker zunimmt, je verdünnter die Glykoselösung ist*, der Exponent n der Gleichung $\frac{k_1}{k_2}=\left(\frac{c_1}{c_2}\right)^n$ wächst also mit zunehmender Verdünnung.

[1] Vergl. Zeitschr. physiol. Chem. 44, 56. 1905.

Digitized by Google

Ferment	Reaktionskonst. $K =$	Einfl. d. Fermentkonz. $n = \frac{\log K_1 - \log K_2}{\log c_1 - \log c_2}$
Pepsin		0.5 (Schütz' Regel)
		0.5
		0.5
		[0.5]
		[0.5]
		[1]
Trypsin		0.5—1
	$\frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}$	
		[0.5]
Fibrinferment		0.585
Labferment		1
Diastase	$\frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}$	
	$\frac{1}{2t}\log n \frac{a+x}{a-x}$	
		[0.5]
Maltase	$\frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}$ sinkt	
	$\frac{a}{t}\left[2\frac{x}{a} + \log n \frac{a}{a-x}\right]$	
Laktase	$\frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}$ sinkt	
Invertase	$\frac{1}{t}\log n \frac{a+x}{a-x}$	1 (unter 0.4 norm. Zucker)
	$\frac{10a}{t}\left[\frac{2x}{a} + \log n \frac{a}{a-x}\right] + \frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}$	
Emulsin	$\frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}$ sinkt	
	$\frac{40a}{t}\left[-\frac{\varepsilon x}{a} + 8\log n \frac{a}{a-x}\right] + \frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}$	Wie bei Invertase
	$\left[\frac{1}{t}\log n \frac{a-\varepsilon x}{a-x}\right] : [1-\varepsilon x]$	
Lipasen, Butyrasen	$\frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}$ sinkt	1
	$\left[\frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}\right]$	
Zymase Lebende Hefe	$\left[\frac{1}{t}\log n \frac{a+x}{a-x}\right]$	1
Acetondauer Hefe	$\left[\frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}\right]$ (?)	2 (Herzog) 2.1—1.6 (Euler)
Hefepresssaft	$\frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}$	n sinkt mit steigendem K von 1.67—1.29
Oxydase		2
Katalasen	$\frac{1}{t}\log n \frac{a}{a-x}$	1

Digitized by Google

Einfluss der Substratkonz. a	Bemerkung	Autor
K unabh. von a		E. SCHÜTZ, Zeitschr. physiol. Chem. 9, 577 HUPPERT u. SCHÜTZ, Pflüg. Arch. 30, 470 J. SJÖQUIST, Skand. Arch. Phys. 5 J. SCHÜTZ, Zeitschr. physiol. Chem. 30, 1 BORISSOW, SAMOJLOFF } PAWLOW, Arbeit d. Verdauungsdrüsen J. SJÖQUIST, Skand. Arch. Phys. 5
$K.a$ steigt mit a, später $K.a$ = konst.	Bei kleinerem a Bei grösserem a	WEIS, Med. Carlsb. Lab. 5, 127
		HENRI u. LARGUIER DES BANCELS C. r. 136, 1581
		PAWLOW, Arb. d. Verdauungsdrüsen VERNON, Journ. of Phys. 26, 420 POLLAK, Hofm. Beitr. 6, 95
	Der n-Wert gilt nicht für kleine Enzymkonz.	FULD, Hofm. Beitr. 2, 514 FULD, Hofm. Beitr. 2, 169 HENRI, Lois générales etc.
		BROWN und GLENDINNING, Journ. Chem. Soc. 81, 388 PAWLOW, Arb. d. Verdauungsdrüsen ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. 7
		HENRI u. PHILOCHE, C. r. Soc. Biol. 57, 172
		ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. 73, 506
$K.a$ wächst mit a	für $a < 0.15$ norm.	SULLIVAN-TOMPSON } berechnet v. Henri-Bodenstein
$K.a$ = konst.	für a=0.15 n.—0.5 n.	TAMMANN } Zeitschr. phys. Chem. 39, 194
$K.a$ sinkt mit steig. a	für $a > 0.5$ norm.	HENRI } Henri C. r. 135, 916
		TAMMANN, Zeitschr. physiol. Chem. 16 ARMSTRONG, Proc. Roy. Soc. 73, 506
		HENRI
		HERZOG, K. Akad. in Amsterdam Sitz. Ber. Okt. 1903
$K.a$ = konst.	Grössere Esterkonz.	KASTLE, Amer. Chem. J. 31, 521
K = konst. $K.a$ sinkt	Kleinere Fettkonz. Grössere „	STADE, Hofm. Beitr. 3, 291
	Bei sehr starker Fermentwirkung	NICLOUX, C. r. Soc. Biol. 56, 840
$K.a$ wächst mit steigendem a		ABERSON, Rec. Trav. chim. P. B. 22, 78
Ka sinkt mit wachsendem a		HERZOG, Zeitschr. phys. Chem. 37, 149
$K.a$ sinkt mit wachsendem a		EULER, Zeitschr. physiol. Chem. 44, 53
K = konst. $\sqrt{a}$ K = konst. a^2	Bei Überschuss von a „ „ des Ferments	MEDWEDEW, Pflüg. Arch. 74, 193, 81, 540 und 103, 403
K = konst.	$n = 1$ bei hoher Fermentkonzentr.	SENTER, Zeitschr. phys. Chem. 44, 257 EULER, Sv. Vet. Akad. Ark. f. kemi 1 ISSAJEW, Zeitschr. physiol. Chem. 42, 102

Digitized by Google

Betrachten wir zunächst die Reaktionen im homogenen System, so fällt die Ungleichheit der Formeln auf durch welche die Wirkung der Fermente dargestellt wird. Die methodischen Fehler, sind allerdings in diesem Gebiet noch erheblich und können in vielen Fällen die Resultate wesentlich beeinflusst haben, da der Reaktionsverlauf vielfach qualitativ noch unvollkommen erkannt ist; die mathematische Behandlung entbehrt in diesen Fällen der sicheren Grundlage; auch berücksichtigt sie zu wenig die *aktivierenden Substanzen*. Ferner bemerkt man die Abweichung dieser Formeln von den für anorganische Katalysatoren gültigen, obwohl ja für die Fermente dieselben Gesetze zu erwarten wären.

Die Abweichungen von den einfachen Reaktionsgesetzen haben eine Reihe von Hypothesen hervorgerufen, deren Einzelheiten sich gedrängt kaum referieren lassen. Dieselben beziehen sich zum grossen Teil auf die bemerkenswerte Tatsache, dass die Gesetze der Fermentreaktionen — wirklich oder scheinbar — sich mit der *relativen Konzentration von Substrat und Ferment* ändern. Diese Tatsache hat viele Autoren zu der Annahme geführt, dass zwischen Ferment und Substrat eine Verbindung eintritt, welche die Geschwindigkeit der Reaktion bedingt.

Über die Rolle dieser intermediären Verbindungen gehen die Annahmen der verschiedenen Autoren, BROWN, GLENDINNING, BODENSTEIN, HENRI, MEDWEDEW, HANRIOT, ARMSTRONG teilweise auseinander. V. HENRI hat diese Annahme mathematisch formuliert[1].

Wird einer Lösung, welche die Substratmenge $a-x$ und die Menge x des Umwandlungsproduktes enthält, die Fermentmenge Φ zugesetzt, so wird sich ein Anteil von Φ, etwa z, mit dem Substrat, ein Teil, etwa y mit dem Umwandlungsprodukt verbinden. Der freie Anteil des Fermentes werde mit χ bezeichnet. Die Bildung dieser Verbindungen soll nach dem Massenwirkungsgesetz erfolgen; m und n bezeichnen Gleichgewichtskonstanten. Man erhält dann die folgenden drei Gleichungen:

$$(a-x)\chi = \frac{1}{m}z \qquad x\chi = \frac{1}{n}y \qquad \Phi = \chi + y + z$$

Nun können zwei verschiedene Annahmen gemacht werden.

[1] C. r. 135. 916. 1902.

Digitized by Google

1) Man kann annehmen, dass der freie Anteil des Ferments, χ mit dem Substrat reagiert; in diesem Fall ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit χ und $a-x$; es ist also

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K \cdot \Phi(a-x)}{1+m(a-x)+nx}$$

2) Man kann annehmen, dass die Verbindung z zwischen Substrat und Ferment ein instabiles Zwischenprodukt ist, welches sich zersetzt unter Rückbildung der entsprechenden Fermentmenge. In diesem Fall ist die Geschwindigkeit proportional mit z, es wird also

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K \cdot \Phi(a-x)}{1+m(a-x)+nx}$$

und es führen somit beide Annahmen zum gleichen Ausdruck.

Durch Integration der Gleichung erhält man[1]:

$$K = \frac{a}{t}\left[(m-n)\frac{x}{a} + n \log n \frac{a}{a-x}\right] + \frac{1}{t} \log n \frac{a}{a-x} \cdot$$

Setzt man $m = 30$ und $n = 10$, so erhält man

$$K = \frac{10a}{t}\left[2\frac{x}{a} + \log n \frac{a}{a-x}\right] + \frac{1}{t} \log n \frac{a}{a-x};$$

die so berechneten Werte K stimmen befriedigend mit den Beobachtungen überein, und zwar in recht weiten Grenzen der Substratkonzentration. Aus der obigen Differentialgleichung erhält man für $x=0$ die Anfangsgeschwindigkeit $\frac{Ka}{1+ma}$. Ist a sehr klein, so verschwindet $m.a$ gegen 1 und die Anfangsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration; je grösser a wird desto mehr nähert sich K die Anfangsgeschwindigkeit der Konstanz und wird schliesslich $\frac{K}{m}$.

[1] Durch das zweite Glied unterscheidet sich diese Formel von derjenigen von BODENSTEIN. Bei der Berechnung der HENRI'schen Versuche hat BODENSTEIN die Annahme gemacht, dass die Wirksamkeit des Ferments sowohl durch die Saccharose als durch den Invertzucker beeinflusst wird, und zwar ist die erstere Beeinflussung grösser als die zweite. Unter diesen Annahme gelangt BODENSTEIN zu den Gleichung

$$K = \frac{a}{t}\left[(m-n)\frac{x}{a} + n \log n \frac{a}{a-x}\right],$$

wenn m und n die Konstanten darstellen, welche die Aktivitätsbeeinflussung des Ferments ausdrücken.

Digitized by Google

Auch für den Fall, dass von Anfang an Spaltprodukte zugegen sind, hat HENRI die Formeln abgeleitet und mit der Erfahrung in Übereinstimmung gefunden.

Bei dem Versuch die Formeln von BODENSTEIN und HENRI auf die proteolytischen Reaktionen (natürlich soweit sie in Lösung verlaufen) auszudehnen habe ich indessen bedeutend weniger guten Anschluss an das Experiment gefunden; auch fügen sich meine Versuche über zellfreie alkoholische Gärung nicht (ohne specielle Annahme) der Theorie von BODENSTEIN und HENRI.

Vielleicht sind es derartige Schwierigkeiten gewesen, welche vor einiger Zeit Herrn R. O. HERZOG[1] zu einem Versuch veranlasst haben, Enzymlösungen als heterogene Systeme zu behandeln.

»Stellen wir uns vor» schreibt HERZOG »dass ein Kapillarsystem, bei welchem die Kapillarwände durch die Oberfläche des Enzyms gebildet werden, vorliegt; kapillare Vorgänge ersetzen die mechanische Rührung. Dann wird der inneren Reibung ein bedeutender Einfluss zufallen; der grösseren Viscosität entspricht eine relative Abnahme der Zufuhr an umwandelbarem Stoff in der Zeiteinheit.» »Sei K die Geschwindigkeitskonstante, a die Konzentration an umwandelbarem Stoff, η die innere Reibung, dann setzen wir

$$K = \left(\frac{1}{\eta}\right)^m$$

worin m eine Konstante bedeutet.

RUDORFS Ausdruck für die innere Reibung

$$\eta = R + Aa + Ba^2 + Ca^3$$

(R, A, B, C sind Konstanten) wird in obige Formel eingeführt und dabei $R = 0$ gesetzt. Es folgt dann

$$K = \left(\frac{1}{Aa + Ba^2 + Ca^3}\right)^m.$$

»Die Berechnung hat ergeben dass $m = {}^1/_2$ gesetzt werden kann und dass die Anwendung von bereits zwei Konstanten

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 41, 416 (1904).

Digitized by Google

genügende Übereinstimmung liefert.» Diese Übereinstimmung ist im Original nachzusehen.

Gegen diese Ableitung von HERZOG hat HENRI[1] eine Reihe von, wie mir scheint, sehr berechtigten Einwänden erhoben, deren Widerlegung[2] HERZOG nicht gelungen ist. Zunächst ist nicht einzusehen wie HERZOG daran festhalten kann, dass in RUDORFS Ausdruck für η jemals $R = 0$ gesetzt werden kann, und dass für $a = 0$ auch $R = 0$ werden müsse. Sodann streiten vielfach die Erfahrungen gegen den von HERZOG geforderten Zusammenhang zwischen innerer Reibung und Geschwindigkeit der Enzymreaktionen. Ich verweise diesbezüglich auf die Antwort von V. HENRI.

HERZOG ist bei seiner Darstellung von folgender Überlegung NERNSTS ausgegangen: »In der Grenzfläche zwischen zwei miteinander reagierenden Phasen besteht stets Gleichgewicht; die eigentlichen chemischen Prozesse finden im Innern einer Phase statt, und wenn sie schnell genug verlaufen, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit allein bestimmt durch die Geschwindigkeit, mit der sich die Konzentrationsunterschiede zwischen der Grenzfläche und dem Inneren der Phasen durch Diffusion ausgleichen.» Inwiefern der erstere Satz allgemein ist soll hier nicht diskutiert werden; dass unter den genannten Umständen die Diffusion den zeitlichen Verlauf heterogener Reaktionen bedingt, dürfte niemand bezweifelt haben. Herrn HERZOG gegenüber ist zu erinnern, dass die Bedingung: »wenn sie schnell genug verlaufen» sehr wesentlich ist. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird den Verlauf der Reaktionen im heterogenen System nur dann bestimmen, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit so gross ist, dass die Lösung an reagierendem Stoff verarmt, wenn also der Grenzschicht in der Zeiteinheit durch Diffusion nicht so viel Substanz zugeführt werden kann, als durch die Reaktion verschwindet.

Die zu Beginn dieser Mitteilung gegebene Zusammenstellung über den zeitlichen Verlauf der Enzymreaktionen zeigt, dass — mit sehr wenigen Ausnahmen — die Enzymreaktionen so langsam verlaufen, dass die Konzentration der Lösung an der hypothetischen Grenzfläche zwischen Ferment und Lösung

[1] C. r. Soc. Biol. 57. 173 (1904) und Zeitschr. phys. Chem. 51. 19 (1905).
[2] Zeitschr. physiol. Chem. 43. 222 1904.

Digitized by Google

sehr wohl aufrecht erhalten werden kann. HERZOGS Behandlung der Enzyme als »Kapillarsysteme» entspricht deswegen nicht der Wirklichkeit, weil wir es hier (unter Beibehaltung der Annahme, eines heterogenen Systems) mit Kapillarröhren von etwa der Grössenordnung der molekularen Dimensionen zu tun haben. Der Ausgleich durch Diffusion wird also, im Gegensatz zu obiger Bedingung, im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit sehr schnell erfolgen.

Das vorliegende Zahlenmaterial zeigt ferner — und zwar die beststudierten Enzyme gerade am deutlichsten — dass die Fermentwirkung um so vollkommener den für katalytische Reaktionen geltenden Gesetzen folgt, je grösser die Konzentration des Enzyms im Verhältnis zum Substrat ist; ich erinnere an HENRIS Versuche über Invertase und an die für Zymase erhaltenen Resultate. Gerade das Gegenteil wäre zu erwarten, wenn es sich um einen Diffusionsvorgang im Sinne HERZOGS handelte.

Zu den schnell verlaufenden Fermentwirkungen gehört diejenige der Katalasen. Eine 0,005 norm. Wasserstoffsuperoxydlösung wird von einer mässig starken Katalaselösung in ungefähr 10 Minuten zu 50 % zersetzt. Gerade in diesem Fall haben wir alle Forderungen der chemischen Dynamik recht annähernd erfüllt, und es ist die Annahme, dass hier ein heterogenes System vorliegt, einerseits nicht wahrscheinlich und andererseits unnötig, da sich ja die Vorgänge durch die allgemeinen Gesetze der Lösungen darstellen lassen. Es ist deswegen auffallend, dass neuerdings gerade G. SENTER[1] die Katalaselösungen als heterogene Systeme auffassen will.

In die Tabelle p. 18—19 habe ich auch die wirklich im heterogenen System, also an der wahrnehmbaren Grenzfläche zweier Phasen verlaufenden Reaktionen aufgenommen. Für den Vergleich zwischen dem Verlauf im homogenen und heterogenen System bieten die Arbeiten über das Pepsin das beste Material. Aus diesen scheint hervorzugehen, für die Verdauung in beiden Fällen die gleichen Beziehungen gelten. Falls sich dies an weiteren Versuchen bestätigt, wird man den Schluss ziehen dürfen, dass auch unter den Versuchsbedingungen wie sie etwa SJÖQUIST gewählt hat die Reaktion so lang-

[1] Proc. Roy. Soc. 74, 201 (1904).

Digitized by Google

sam verläuft dass gegenüber dieser der zeitliche Verlauf der Diffusion nicht in Betracht kommt.

Auch die alkoholische Gärung ist seit kurzem sowohl in Lösung wie auch im heterogenen System untersucht. Die Zymaselösung wurde von mir nach der bekannten Methode von E. BUCHNER dargestellt, ABERSON hat lebende Hefe, HERZOG Aceton-Dauerhefe in Zuckerlösungen suspendiert. Während das Zahlenmaterial von ABERSON sehr reichhaltig ist, betrachtet HERZOG seine Versuche nur als vorläufige und hat infolge dessen seine Versuchsbedingungen nicht sehr vielseitig variiert. Die Resultate der drei Untersuchungen sind im Wesentlichen die folgenden:

	Lebende Hefe	Acetondauerhefe	Zymaselösung (Pressaft)
aktionskonstante $K=$	$\frac{1}{t}\log n\frac{a+x}{a-x}$	$\frac{1}{t}\log n\frac{a}{a-x}$ oder $\frac{1}{t}\log n\frac{a+x}{a-x}$	$\frac{1}{t}\log n\frac{a}{a-x}$ (Vergl. l. c. p. 62)
nfluss der Hefemenge bezw. Konzentr. d. Zymase $=\frac{\log K_1-\log K_2}{\log c_1-\log c_2}$	1	2 (HERZOG)	1.67—1.29
nfluss der Zuckerkonzentration a	$K.a$ wächst mit steigendem a	$K.a$ wächst im untersuchten Gebiet mit abnehmendem a	
nstante A der Temperaturformel von ARRHENIUS	7803.5	9053	

In der lebenden Hefe und der Aceton-Dauerhefe haben wir ein ausgeprägt heterogenes System, indem hier das Substrat durch eine Scheidewand zum Ferment diffundieren muss. In welchem Grad bei den Versuchen mit lebender Hefe Neubildung bezw. Sekretion der Zymase in Betracht kommt, ist schwer zu sagen. Man könnte die Unterschiede der Resultate ABERSONS von den mit Acetondauerhefe und Hefepressaft erhaltenen dadurch erklären, dass in der lebenden Hefe relativ sehr grosse Mengen Zymase wirksam waren, während die Hefe bei der Acetonbehandlung immerhin erheblich geschwächt wird und auch durch das BUCHNER'sche Pressverfahren der Hefe nur ein Teil der Zymase entzogen wird.

Digitized by Google

HERZOG selbst scheint zu der Auffassung gekommen zu sein, dass die Acetondauerhefe kein günstiges Material für chemisch-dynamische Versuche ist. Wegen des von HERZOG angegebenen hohen Wertes $n = 2$ (der Wert ist offenbar abgerundet) habe ich weitere Versuche und zwar mit glykogenarmer Dauerhefe angestellt um zu sehen ob nicht, wie dies bei homogenen Systemen zutrifft, dieser Wert mit steigender Hefemenge bezw. abnehmender Zuckermenge abnimmt. Dies ist nicht der Fall, wie die folgenden Zahlen zeigen, die ich des Vergleichs wegen in der gleichen Art berechnet habe wie HERZOG.

Konzentration der Glykose	$n = \frac{\log K_1 - \log K_2}{\log c_1 - \log c_2}$
$^1/_2$ norm.	2.1
1 norm.	1.9
2 norm.	1.6

Eine sichere Deutung dieser Resultate dürfte vorläufig kaum zu geben sein. Dass aber bei Arbeiten mit Acetondauerhefe die Zellwand nicht ohne Einfluss ist geht aus folgenden Versuchen hervor.

In zwei Reibschaalen wurden je 10 g Acetondauerhefe (SCHRADERS glykogenarmes Zymin) mit je 2 cc verdünnter Zuckerlösung angefeuchtet und mit 40 g reinstem Seesand versetzt. Der Inhalt der einen Reibschaale wurde mit einem Glasstab zu einem homogenen Brei gemischt, derjenige der anderen wurde 15 Minuten lang kräftig zerrieben. Hierdurch wurden zwar bei weitem nicht alle, aber ein grosser Teil der Hefezellen zerrissen, wie mikroskopisch festgestellt wurde. Aus jeder der beiden Reibschaalen wurden 3 Proben jede zu 10 g genau abgewogen und mit 20 cc einer $^1/_2$ normalen Glykoselösung versetzt. Die Gärungsgeschwindigkeit wurde im Thermostaten bei 30° gemessen, und zwar wurden die Messungen begonnen, nachdem das Gemisch sich 2 Stunden im Thermostaten befunden hatte. Berechnet man die Reaktionsgeschwindigkeit in derselben Art wie dies HERZOG getan hat, so erhält man folgende Konstanten $K = \frac{1}{t} \log n \frac{a}{a - x}$

Digitized by Google

	Unzerriebene Acetondauerhefe			Zerriebene Acetondauerhefe		
$K =$	0,00120	0,00125	0,00116	0,00133	0,00138	0,00141
Mittel		0,00120			0,00137	

Dass die Aufschlämmung von Zellen in Lösungen nicht ohne weiteres als homogenes System behandelt werden darf ist wohl unbestreitbar. Wenn, wie dies bei der Hefe der Fall ist, die gesammte Reaktion innerhalb der Zellen vor sich geht, kommt die Konzentration in diesen, nicht in der umgebenden Lösung in Betracht; ob aber diese beiden Konzentrationen gleich oder auch nur proportional sind, dafür haben wir keinen Anhaltspunkt. Gewiss haben die Messungen von ABERSON und HERZOG Interesse, nur bezüglich der Wirkungsweise der Fermente dürften sie einstweilen noch keine eindeutigen Aufschlüsse liefern.

Der Auffassung der Fermentlösung im allgemeinen als heterogene Systeme hat sich in der Ankündigung einer neuen Theorie auch V. HENRI angeschlossen. Das Substrat soll sich zwischen der Lösung und dem Ferment (Kolloidphase) in einem gewissen Verhältnis $\frac{c_2}{c_1}$ verteilen, entsprechend den für die Absorption bekannten Beziehungen. Inwieweit die Erfahrungen sich nach diesem Princip darstellen lassen ist erst abzuwarten. Über die Absorption von Krystalloiden durch Pseudolösungen bezw. ultramikroskopische Lösungen von Kolloiden ist bis jetzt so ausserordentlich wenig bekannt, dass es jedenfalls vieler Versuche bedürfen wird um eine sichere Grundlage zu schaffen.

Beibehalten wird also von HENRI die von ihm und BODENSTEIN, von A. BROWN [1], GLENDINNING [2], ARMSTRONG [3] und HANRIOT [4] angenommene partielle Verbindung zwischen Ferment und Substrat, nur dass nach HENRI's neuester Entwickelung die Verteilung des Substrates zwischen Ferment und Wasser nicht nach konstanten Proportionen zu erfolgen braucht, sondern nach einem empirisch festzustellenden Verteilungskoeffizienten.

---

[1] Journ. Chem. Soc. 81, 373. 1902.
[2] Journ. Chem. Soc. 81, 388. 1902.
[3] Proc. Roy. Soc. 73, 526. 1904.
[4] C. r. 132, 146 und 212 (1901).

Digitized by Google

In der Tat hat die Annahme, dass eine Verbindung zwischen Ferment und Substrat die Fermentreaktionen vermittelt, die Tatsachen zwar noch nicht vollständig aber jetzt am besten darstellen lassen. Die Wirkungsweise d Fermente und der anorganischen Katalysatoren erschein somit als gleichartig: beide vermehren die Konzentration d (die Reaktion vermittelnden) aktiven Moleküle[1].

Stockholms Högskola.

---

[1] H. EULER, Zeitschr. phys. Chem. 36, 641, 1901 und 47, 353 1904.

Tryckt den 27 juni 1905.

Uppsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

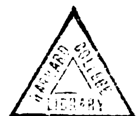
INNEHÅLL.

Utgifvet den 30 juni 1905.

Uppsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

APR 16 19..
L Soc 432.1.4



ARKIV

FÖR

KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI

UTGIFVET AF

K. SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIEN I STOCKHOLM

BAND 2

HÄFTE 2

UPPSALA & STOCKHOLM
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

BERLIN
R. FRIEDLÄNDER & SOHN
11 CARLSTRASSE

LONDON
WILLIAM WESLEY & SON
28 ESSEX STREET, STRAND

PARIS
LIBRAIRIE H. LE SOUDIER
174 BOULEVARD S:T GERMAIN

1906

Digitized by Google

Die Publikationen »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» sowie »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», von welchen bz. 59 und 28 Oktav-Bände erschienen sind, wurden mit dem Jahr 1902 eingestellt. An deren Stelle werden vier verschiedene Fachschriften und ein Jahrbuch von der Akademie herausgegeben unter folgenden Namen:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Dagegen werden die »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar» 4:o, nach wie vor und zwar nach dem bis jetzt befolgten Plane erscheinen.

The publication of »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» and »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», of which 59 and 28 octavo volumes respectively have been issued, will not be continued. A yearbook and four publications, dealing with special branches of science, will be published instead. These four publications are named:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

The »K. Vetenskaps Akademiens Handlingar», 4to, will continue to be issued on the same plan as hitherto.

A partir de l'année 1903 le »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» ainsi que le »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», dont 59 et 28 volumes ont été publiés, cesseront de paraître. Ces deux publications seront remplacées par quatre différents recueils spéciaux et par un annuaire. Les quatre recueils seront intitulés:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Les »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», ou Memoires in quarto, continueront à paraître comme par le passé.

Digitized by Google

APR 26 190

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 9.

Meddelanden från Uppsala Kemiska Laboratorium.

Studier öfver amorfa fällningar I.

m medryckande af en del tvåvärda baser vid utfällning af kromhydrat och aluminiumhydrat.

Af

D. STRÖMHOLM.

Meddelad den 7 juni 1905 af O. WIDMAN.

Om en (salmiakhaltig) lösning, som håller ett aluminium-ler kromsalt och salt af magnesium, kalcium eller barium, vermättas med ammoniak, stannar, åtminstone i många fall, en tvåvärda metalloxiden ej kvantitativt i lösning, utan iljer delvis med det utfällda trevärda hydratet. Undersökingar på detta område hafva hufvudsakligen haft praktiskt nalytiskt syfte; i det följande sökes besvara den teoretiska ågan, på hvad sätt den medryckta tvåvärda oxiden är unden.

Två skarpt skilda möjligheter kunna till att börja med rskiljas; antingen bildas bestämda kemiska föreningar, hvar ch en en särskild fas, eller är detta icke fallet. I det förra fallet, ildandet af bestämda kemiska föreningar, skall sammansättingen af den ena af beståndsdelarna, fällning och lösning, visa ågot konstant, medan sammansättningen af den andra inom issa gränser varierar alldeles oberoende. Antingen ligger på otte *en* bestämd kemisk förening (t. ex. ett aluminat) under det tt l ingen kan visa varierande sammansättning; eller också gga föreningar (t. ex. aluminiumhydrat och ett aluminat,

Digitized by Google

eller också två olika aluminater) på botten, hvilkas inbördes mängd kan variera, medan i lösningen vid jämvikt måste kunna påvisas något konstant. Vi hafva nämligen ett system med 5 beståndsdelar i 4 faser; det har alltså vid bestämd temperatur blott 2 friheter, genom bestämning af två af de tre i vattenlösningen befintliga varierande beståndsdelarna, ammoniak, ammoniumsalt, metallsalt, är koncentrationen af den tredje gifven, mellan dessa tre måste ett konstant förhållande äga rum. Formeln för detta kan deduceras på flera vis. t. ex. följande:

På botten $HAlO_2$ och $Mg(AlO_2)_2$; då måste för lösningen gälla

a) $C_{\overset{+}{H}} \, C_{\overset{-}{AlO_2}} = k^{I}$ och b) $C_{\overset{++}{Mg}} [C_{\overset{-}{AlO_2}}]^2 = k^{II}$

genom division c) $\frac{C_{\overset{++}{Mg}}}{[C_{\overset{+}{H}}]^2} = k^{III}$ eller vid beaktande af

d) $C_{\overset{+}{H}} \, C_{\overset{-}{OH}} = k^{IV}$ fås slutligen

e) $C_{\overset{++}{Mg}} [C_{\overset{-}{OH}}]^2 = K$.

Eller också; på botten två aluminater $Mg(AlO_2)^2$ och Mg $(AlO_3)_2$

1) $C_{\overset{++}{Mg}} [C_{\overset{-}{AlO_2}}]^2 = k^{I}$

2) $[C_{\overset{++}{Mg}}]^3 [C_{\overset{---}{AlO_3}}]^2 = k^{II}$; genom division

3) $\frac{C_{\overset{++}{Mg}} \, C_{\overset{---}{AlO_3}}}{C_{\overset{-}{AlO_2}}} = k^{III}$

men de två negativa ionerna måste äfven förena sig me väteioner, alltså

4) $[C_{\overset{+}{H}}]^3 \, C_{\overset{---}{AlO_3}} \quad k^{IV} \, C_{Al(OH)_3}$

5) $C_{\overset{+}{H}} \, C_{\overset{-}{AlO_2}} = k^{V} \, C_{AlO_2H}$;

i lösningen måste en jämnvikt $AlO_3H_3 \rightleftarrows H_2O + AlO_2H$ bestå

alltså 6) $\frac{C_{Al(OH)_3}}{C_{AlO_2H}} = k^{VI}$

af 4) och 5) fås genom division med iakttagande af 6):

7) $\frac{C_{\overset{---}{AlO_3}} [C_{\overset{+}{H}}]^2}{C_{\overset{-}{AlO_2}}} = k^{VII}$;

Digitized by Google

genom insättande af detta i 3):

$$8)\quad \frac{C_{\overset{++}{Mg}}}{[C_{\overset{-}{H}}]^2} = k^{IX}$$

häraf på samma sätt som i första fallet

$$9)\quad C_{\overset{++}{Mg}}\,[C_{O\overset{-}{H}}]^2 = K.$$

Om $C_{\overset{++}{Mg}}\,[C_{O\overset{-}{H}}]^2$ är konstant, är också $C_{Mg(OH)^2}$ konstant.

Införandet af koncentrationen af ammoniumsalt och ammoniak sker på följande sätt:
för dissociationen af ammoniak gäller

$$C_{\overset{+}{N}H_4}\,C_{O\overset{-}{H}} = k\ C_{NH_3}\ \text{odiss.}$$

alltså öfvergår omedelbart formeln e (9) i:

$$C_{\overset{++}{Mg}}\left[\frac{C_{NH_3}\ \text{odiss.}}{C_{\overset{+}{N}H_4}}\right]^2 = K.$$

Alltså; föreligga bestämda kemiska föreningar skall antingen fällningens sammansättning vara konstant eller också i lösningen koncentrationen af odissocieradt tvåvärdigt hydrat vara konstant.

Äger detta icke rum, så ligger på botten blott en fas, men af varierande sammansättning. Då måste det tvåvärda hydratet fördelas efter någon jämn kurva mellan fällning och lösning. Efter en del analogier är det sannolikt, att fördelningslagen skall hafva formen (A koncentration af tvåvärdt hydrat i lösningen, B i fällningen)

$$B^x/A = k\ (x \gtreqless 1)$$

Angående uppfattningen af dylika system, för hvilka flera, ej synonyma, men ej heller skarpt åtskiljbara namn, absorption, fast lösning, okklusion, adsorption, finnas, talas efter redogörelsen för de experimentella data. — Det komplicerade fallet af två kemiska föreningar, som delvis äro blandbara med hvarandra, torde efter de experimentella resultaten att döma ej här behöfva diskuteras.

Försöksmetod. Försöken hafva i allmänhet gjorts med lösningar af klorider, vid magnesium äfven med sulfat. I en flaska med väl slutande glaspropp hafva följande lösningar blandats: a) 50 cm³ aluminium- resp. kromsalt af i hela för-

Digitized by Google

söksserien identisk koncentration, b) 100 cm^3 ammoniumsalt af några olika koncentrationer (alltid långt mer än att magnesiumhydrat skulle kunna falla för ammoniak), c) 50 cm^3 salt af den tvåvärda metallen af varierande koncentrationer och slutligen d) 50 cm^3 utspädd ammoniak. Alla lösningarna voro kolsyrefria. Det hela fick stå en vecka ofta omskakadt, hvarpå prof togos; efter ännu en vecka togos nya prof (dock ej vid barium). Vid försöken med kalciumsalter erhöllos i båda fallen alldeles identiska resultat, reaktionen hade alltså redan efter en vecka kommit till slut. Vid försöken med magnesiumsalter var detta icke fallet, i det koncentrationen af Mg i det senare profvet ofta var lägre än i det första profvet; dock så att i mera koncentrerade lösningar aftagandet var ringa eller intet, under det att det i mera utspädda lösningar (eller snarare sådana där $C_{Mg(OH)_2}$ var låg) kunde vara mycket betydande. I själfva verket har jag vid kombinationen aluminium-magnesiumsalt ej kunnat använda för beräkning värdena med mycket utspädda lösningar.

Till några prof, som sålunda nått jämnvikten, sattes en afmätt mängd ammoniumsaltlösning och det hela fick åter stå någon tid. Det befanns då vid försöken med kromhydrat, att tvåvärd oxid hade afgifvits, vid magnesiumoxid (efter 1 vecka) så mycket, att det sålunda erhållna värdet rätt väl passade in i hufvudserien; vid kalciumoxid ej fullt så mycket, men profvet hade blott fått stå 2 dagar. Vid kromhydrat är reaktionen alltså reversibel. Något dylikt inträffar däremot ej vid försöken med aluminiumhydrat, i det blott föga eller intet magnesia gick i lösning; det ser ut som om aluminium-hydratet med tiden undergår någon förändring. Då reaktionen alltså i detta fall ej är reversibel, hafva försöksserierna betydligt mindre beviskraft än de med kromhydrat erhållna; som dock serierna i kombinationen aluminium-magnesiumsalt äro jämna och väl öfverensstämma med dem för krom-magnesiumsalt, har jag dock ansett det lämpligt att anföra dem.

Bestämningar. I lösningen bestämdes: halten af NH_3 (i 10 cm^3) genom titrering med $\frac{1}{10}$ n. syra med lackmus som indikator; halten af tvåvärd metall (i 50 cm^3), Mg som pyrofosfat, Ba som sulfat, Ca fälldes som oxalat, bestämdes som oxid; halten af ammoniumsalt kunde beräknas, då den ursprungligen tillsatta mängden var känd; i några prof bestämdes äfven den negativa beståndsdelen (klor eller svafvelsyra).

Digitized by Google

Härigenom var lösningens sammansättning känd, det återstod att utröna fällningens. Att isolera denna var ej tänkbart, ty vid uttvättning måste dess sammansättning ändras enligt de erfarenheter som erhöllos om dennas beroende af lösningens sammansättning. Kännedom om fällningens sammansättning måste därför erhållas på indirekt väg; om från den ursprungligen tillsatta mängden tvåvärdigt metallsalt drages den vid reaktionens slut i lösningen befintliga, erhålles mängden i fällningen befintligt tvåvärdigt hydrat; blott vid barium var differensen mellan de två förstnämnda talen relativt mycket liten. Dock finnes härvidlag en svårighet; man vet ej säkert, hvilken volym skall antagas för lösningen, alltså ej huru stor mängden i lösning befintligt salt är; jag har ej kunnat göra annat än antaga volymen lika med lösningens volym före reaktionen. Massan af utfälld fast substans är väl i jämförelse med vätskemängden försvinnande, men det utfällda hydratet medtager rätt ansenliga mängder vatten. BEMMELEN har nu i en del fall funnit, att hydratvattnet i hydrater upptaga salter till ungefär samma koncentration som den omgifvande lösningen; högst antagligt torde det alltid vara, att, huru man än tänker sig att det medryckta tvåvärda hydratet förekommer, åtminstone i det lösare bundna hydratvattnet, alltså i hufvudmassan af hydratvattnet, koncentrationen af de lösta beståndsdelarna ej är afsevärdt olika den i lösningen; en korrektion för felaktig beräkning af volymen torde därför säkerligen ej kunna vara af stor betydelse. Om dess möjliga inverkan i innevarande fall talas senare.

Sedan sålunda lösningens sammansättning var känd, måste därur $C_{Mg(OH)_2}$ eller det däremot proportionella värdet $C_{\overset{++}{Mg}} \left[\frac{C_{NH_3} \text{ odiss.}}{C_{\overset{+}{NH_4}}}\right]^2$ beräknas. För C_{NH_3} odiss. kunna vi utan nämnvärdt fel sätta den genom titrering funna ammoniakkoncentrationen. Däremot måste koncentrationen af de två ionerna beräknas; detta kan blott ske genom successiva approximationer enligt reglerna för isohydriska lösningar, som närmelsevis gälla äfven för starka elektrolyter[1]. Som dock dessutom ternära elektrolyter förefinnas, äro felaktigheter vid beräkningen ej uteslutna, men för en serie med lika halt tillsatt ammoniumsalt kunna, då i allmänhet koncentrationen af

[1] Arrhenius, Lärobok i teoretisk elektrokemi, sid. 168.

Digitized by Google

negativ ion är nästan densamma i hela serien, felaktigheterna, som blifva ungefär lika stora i hela serien, ej blifva af någon betydelse; detta gäller däremot ej för försök med olika tillsatser af ammoniumsalt. I själfva verket falla vid kalcium- och bariumsalterna de få försöken med högre halt af ammoniumsalt rätt mycket utom de jämna serier, som erhöllos vid det flertal försök, då en och samma mängd ammoniumsalt tillsattes. Vid magnesiumsalterna visade sig de olika försöken med varierande halt af ammoniumsalt gifva rätt jämna resultat. — Vid magnesiumklorid befanns, att ungefär samma värden erhöllos med ionkoncentrationer som med totalkoncentrationer, hvarför korrektion för dissociationen är nästan öfverflödig.

I de följande tabellerna angifvas koncentrationerna i ekvivalentnormalitet. De olika serierna med olika tillsats af ammoniumsalt betecknas med A, B, o. s. v., de enskilda försöken inom hvarje dylik serie med siffror. Försöken äro ordnade efter storleken af koncentrationen i fällningen.

Kromhydrat — *Kalk.* Klorider.

0,7580 g. Cr_2O_3 pr liter = 0,02998 n.

	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	A_5	A_6	B_2
Ca i lösning. . . .	0,09321	0,04379	0,03171	0,01993	0,04571	0,01393	0,00843	0,00979
$\overset{++}{Ca}$ »	0,04940	0,02599	0,01934	0,01251	0,02602	0,00891	0,00545	0,00563
Ca i fällning = B .	0,00879	0,00721	0,00654	0 00557	0,00529	0,00519	0,00432	0,00296
NH_4	0,31856	0,31698	0,31631	0,31534	0,60575	0,31496	0,31409	0,60342
$\overset{+}{NH_4}$	0,24911	0,25010	0,24988	0,24975	0,45881	0,24975	0,24908	0.45861
NH_3	0,20257	0,20394	0,20394	0,20355	0,20394	0,20453	0,20443	0.20473
$\overset{++}{Ca}\left[\frac{NH_3}{\overset{+}{NH_4}}\right]^2 = A$ . .	0,03264	0,01728	0,01288	0,00830	0,00514	0,00598	0,00367	0,00116
$B^3 / A \times 10^5$	2.079	2,169	2,171	2,083	2,880	2,339	2,196	2.232

Det utskilda kromhydratet var i alla profven grönt. — Vi se att i sista raden 3 som exponent ger (utom vid B_1) någorlunda konstant värde; en beräkning med 4 som exponent ger ojämförligt sämre värden.

Digitized by Google

Kromhydrat — Baryt. Klorider.

0,7172 g. Cr_2O_3 pr liter = 0,02824 n.

	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	A_5	A_6	B_2
Ba i lösning . . .	0,09491	0,04636	0,03416	0,02213	0,04667	0,01616	0,01016	0,01045
$\overset{++}{Ba}$ » . . .	0,04902	0,02554	0,02046	0,01366	0,02612	0,01013	0,00646	0,00610
Ba i fällning — B.	0,00175	0,00141	0,00138	0,00119	0,00110	0,00105	0,00094	0,00065
NH_4.	0,31309	0,31275	0,31272	0,31253	0,59825	0,31239	0,31228	0,59780
$\overset{+}{NH_4}$.	0,24510	0,24676	0,24705	0,24752	0,45347	0,24772	0,24764	0,45493
NH_3.	0,20063	0,20063	0,20063	0,20063	0,20063	0,20063	0,20063	0,20063
$\overset{++}{B_a}\left[\frac{NH_3}{\overset{+}{NH_4}}\right]^2 = A$.	0,03285	0,01689	0,01349	0,00897	0,00511	0,00665	0,00424	0,00119
$B^3/A \times 10^7$ . . .	1,632	1,660	1,948	1,878	2,603	1,742	1,959	2,315

Kromhydratet var i alla profven grönt. — Korrektion för en obetydlig svafvelsyrehalt hos kromkloriden är gjord. — Serien B faller rätt mycket utom serien A; i denna ger en räkning med 3 som exponent så pass god konstant som man kan vänta, om man tar i betraktande huru litet B är; exponenten 4 ger långt sämre värden.

Kromhydrat — Magnesia. Klorider.

0,7172 g. Cr_2O_3 pr liter = 0,02824 n.

	[A_1]	A_2	B_1	A_3	M	A_4
Mg i lösning . .	0,07221	0,03165	0,03443	0,01049	0,02560	0,00180
Mg i fällning — B	0,02505	0,01681	0,01403	0,01365	0,01238	0,01023
NH_4	0,33506	0,32769	0,61077	0,32449	0,55721	0,32124
NH_3	0,17774	0,18429	0,18860	0,18772	0,14506	0,18977
$Mg\left[\frac{NH_3}{NH_4}\right]^2 = A$.	0,02032	0,01010	0,00328	0,00351	0,00169	0,00063
$B^5/A \times 10^7$ . . .		1,341	1,656	1,350	1,715	1,784
$B^6/A \times 10^9$ . . .		2,254	2,323	1,843	2,123	1,825

Digitized by Google

Värdena för Mg i lösning bestämdes först efter 1 vecka, efter ännu 1 vecka hade de sjunkit, vid de mera koncentrerade lösningarna blott med några få procent, vid de utspäddare mera, vid A_4 med 23 %. — Exponenten tyckes böra vara 5 eller 6 eller något tal däremellan; konstanten blir i intetdera fallet god; sannolikt var i A_2 kromhydratet ej alldeles homogent (se nedan); försöket B fogar sig ej heller här riktigt i serien, korrektion för dissociationen skulle inverka något, men ej väsentligt. Försöket M utfördes så att till A_2 sattes klorammoniumlösning; vi se att reaktionen är reversibel. Kromhydratet i dessa försök grönt.

Vid försöket A_1 var det utskilda kromhydratet ej rent grönt, utan med tydlig dragning åt violett. Detta inblandade violetta hydrat hade tydligen större lösningsförmåga än det gröna för magnesia, hvarför försöket ej alls passar i serie med de andra. Vid två andra försök, företagna under likartade omständigheter som de beskrifna, erhöllos kromhydrat af ännu starkare violett färg, där delningsförhållandet var förskjutet ännu mera till förmån för fällningen; exponenten skulle blifva ungefär 3, men som blott två försök funnos, kan man ej se, om den skulle gifva någon konstant; intet hindrar antagandet, att kromhydratet ej heller här var homogent, utan att vid den mera koncentrerade lösningen hydrat-blandning med större halt af violett hydrat afskilt sig. — Egendomligt är, att vid försök med sulfatlösning, där ett grönt hydrat afskilde sig, detta tycktes hafva mycket lägre lösningsförmåga för magnesia än det ur kloridlösning afskilda.

Digitized by Google

Aluminiumhydrat — *Magnesia.* Klorider.

0,4844 g. Al_2O_3 pr liter = 0,02849 n.

	A_1	B_1	A_2	C_1	D_1	B_2	D_2	C_2	D_3	C_3
Mg i lösning	0,06582	0,07436	0,01971	0,05009	0,08273	0,02503	0,05698	0,01443	0,03271	0,00729
Mg i fällning B . .	0,04512	0,03658	0,03576	0,03570	0,03166	0,03044	0,02881	0,02847	0,02449	0,02131
NH_4	0,3760	0,6699	0,3665	0,7679	1,4676	0,6637	1,4647	0,7607	1,4604	0,7535
NH_3	0,1390	0,1480	0,1488	0,1946	0,1969	0,1532	0,1961	0,1984	0,2024	0,2049
$Mg\left[\frac{NH_3}{NH_4}\right]^2$ A × 100 .	0,9112	0,3629	0,3249	0,3217	0,1489	0,1834	0,1042	0,0982	0,0628	0,0539
$B_5/A \times 10^5$	2,052	1,804	1,800	1,803	2,136	1,960	1,897	1,906		
$B^c/A \times 10^c$	0,926	0,660	0,644	0,643	0,676	0,597	0,548	0,543		

Korrektion för dissociation skulle föga ändra värdena, men kan ej anbringas vid serien D. Försöken med de mest utspädda lösningarna samt ett försök dessutom äro utelämnade.

Digitized by Google

Aluminiumhydrat — Magnesia. Sulfater.

0,4994 g. Al_2O_3 pr liter = 0,02932 n.

	B_1	A_1	B_2	B_3	C_1	A_2
Mg i lösning	0,03422	0,03881	0,04592	0,01142	0,05407	0,00101
$\overset{++}{Mg}$ »	0,00732	0,01043	0,01005	0,00250		0.00027
Mg i fällning = B . . .	0,04583	0,04196	0,03435	0,02800	0,02589	0,01878
NH_4	0,5889	0,3257	0,5639	0,5686	1,3372	0,3091
$\overset{+}{NH_4}$	0,3339	0,2010	0,321	0,3241		0,1913
NH_3	0,3582	0,1427	0,1490	0,1554	0,1559	0,1623
$\overset{++}{Mg}\left[\frac{NH_3}{\overset{+}{NH_4}}\right]^2 = A \times 100$. .	0,8424	0,5257	0,2160	0,0575		0,0194
$B^5/A \times 10^5$	2,400	2,474	2,215	2,994		-
$B^6/A \times 10^6$	1,100	1,038	0,761	0,839		—

Ett par försök af serien C äro utelämnade. — Vi se att med en exponent 5 eller 6 erhålles ej allt för dålig konstant; i allmänhet bör vid alla dessa försök erinras, att därigenom att B-värdena upphöjas till hög exponent, bli skiljaktigheterna hos värdena i de sista horisontalraderna öfverdrifna. Dock erhållas ej någon konstant alls vid försök, där värdet för odissocieradt magnesiumhydrat är mycket litet, dessa passa ej in i serierna; som förut anmärkts, beror detta sannolikt på, att jämnviktsläget ännu ej uppnåtts; vid här ej medtagna försök, där denna koncentration är ännu mindre, bli afvikelserna ännu mera framträdande. — Omräknas försöken med sulfat och klorid på lika mängd aluminiumhydrat, blifva de erhållna värdena i de två sista horisontalraderna tämligen identiska för de två serierna.

Äfven med kombinationen ferrihydrat-magnesia gjordes ett par försök; det konstaterades först och främst, att järnhydratets lösningsförmåga var ojämnförligt mindre än aluminium- eller kromhydratets; exponenten skulle bli mycket låg, ungef. 2,5, dock är ej konstateradt, om reaktionen hade kommit till slut.

I några prof i hvarje serie har klor- resp. svafvelsyrehalten bestämts; klorhalterna voro i regeln ungefär de beräknade, svafvelsyrehalten (i kombinationen aluminiumhydrat-

Digitized by Google

magnesia) konstant något för låg; som synes inverkar detta ej på lagarna för lösligheten.

Vi kunna nu se, hvilken inverkan en korrektion skulle hafva, om man utgår från förutsättningen, att lösningens volym är mindre än den antagna. Mängden tvåvärdigt hydrat i fällningen skulle naturligtvis bli större; vi se af de angifna siffrorna, att korrektionen skulle i en och samma serie bli större ej blott absolut utan äfven relativt ju större den ofvan antagna mängden i fällningen är. Korrektionen skulle verka att x-värdet skulle bli lägre. I fråga om magnesia, där (isynnerhet vid aluminiumhydrat) den i fällningen gångna delen är stor, kan den eventuella korrektionen i alla fall ej bli af betydelse; således just där det funna x-värdet är störst. Vid baryt och kalk kunde en dylik korrektion möjligen bli rätt stor, vid baryt större än vid kalk; i stället för att vid dessa båda x-värdet funnits vara detsamma, något som ju förefaller mycket plausibelt, skulle det korrigerade värdet vid baryt bli lägre än vid kalk. Det förefaller mig sannolikt, att i intet fall någon dylik korrektion af någon betydelse är att anbringa.

Vi finna att i intet fall de ofvan utvecklade kriterierna för kemiska föreningar kunna påvisas, hvarken i fällning eller lösning påträffas de sökta konstanta förhållandena. I kombinationen aluminiumhydrat-magnesia, där beviskraften af de funna serierna är mindre, emedan reaktionen ej är reversibel, är mängden utfälld magnesia i förhållande till aluminiumhydrat så stor, att man ej kan tänka sig, att en kemisk förening föreligger; först nere vid C_2 (i kloridserien) motsvarar sammansättningen af fällningen ett ortoaluminat 3 MgO Al_2O_3. Däremot finna vi koncentrationen af fällning och lösning beroende af hvarandra, så att koncentrationen $Me^{II}(OH)_2$ i båda variera alldeles kontinuerligt; detta visar, att det är fråga om någon sorts »fysikalisk bindning», en fördelning, och den fördelade substansen kan ej vara något annat än odissocierad tvåvärdig oxid (eller hydrat). De båda koncentrationerna variera enligt lagen $B^x/A = k$, där x i de undersökta fallen är > 1. För magnesia (åtminstone vid aluminiumhydrat och

Digitized by Google

grönt kromhydrat) är $x = 5$ l. 6, för kalk och baryt (vid kromhydrat) 3. I förbigående kan anmärkas, att dessa värden äro härledda under den förutsättningen, att formeln $C_{\overset{++}{Me}}[C_{\overset{-}{OH}}]^2 \cdot k\ C_{Me(OH)_2}$ gäller. I fall för dessa starka elektrolyter massverkningslagens formler icke gälla, utan i stället de van't Hoff'ska, alltså ionerna böra införas med exponenten $^2/_3$, skulle en korrektion anbringas på det sättet, att de funna x-värdena multiplicerades med $^2/_3$; för magnesia skulle vi få $x = 4$, för kalk och baryt $x = 2$.

Dylika formler gälla för många förut studerade fall: så för adsorptionen af lösta ämnen genom kol, som G. C. SCHMIDT[1] funnit; för färgningsföreteelser, enligt hvad en del författare, först GEORGEWICS, påstå. Genom jämna kurvor med dylikt förlopp beskrifver BEMMELEN[2] upptagandet af saltsyra och svafvelsyra genom metatennsyra, af kaliumhydrat genom mangandioxidhydrat; måhända gälla äfven här dylika formler (B. har ej sökt beräkna dylika), åtminstone finner man vid saltsyreserien, om värdena för de mest utspädda lösningarna uteslutas, att man med x-värdet 2,5 (på totalhalt HCl i lösningen) får en viss tillnärmelse till en konstant. Nyligen har W. BILTZ[3] för ferrihydrat-arseniksyrlighet funnit ett x-värde 5.

De funna lagbundenheterna torde knappt räcka till för att tillåta en säker uppfattning af fällningens beskaffenhet. Blott två möjligheter torde finnas, antingen bindes den tvåvärda oxiden genom ytverkan (adsorption i ordets ursprungliga användning) eller genom molekylär genomträngning (lösning); i båda fallen måste en vanlig fördelning antagas, ehuru den enkla fördelningslagen icke gäller. I förra fallet (då ytstorleken hos en viss mängd trevärdigt hydrat måste antagas konstant) har man att tänka sig, att de närmast den fasta kroppen befintliga skikten af lösningen hålla den tvåvärda oxiden till en mycket högre koncentration än lösningen i öfrigt, samt odissocieradt. Huruvida detta kan anses sannolikt, är vanskligt att yttra sig om; för adsorptionen vid kol ställa sig förhållandena i många fall rätt likartadt, och där är knappast något annat antagande möjligt. Visserligen kunde

[1] Zeitschr. physik. Chem. 15: 56.
[2] Journ. pr. Chem. 23: 333. Zeitschr. anorg. Chem. 23. 112.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3138.

Digitized by Google

en ytverkan uppfattas på ett annat sätt, att på själfva ytan lade sig ett skikt af ren substans; ett x-värde skulle då blott kunna betyda att substansens lösningstension vore proportionell mot en potens af afståndet från (den plana) ytan (x blefve molekylarkrafternas afståndspotens dividerad med ett tal, som vore kvoten af substansens molekylarvikt i adsorberadt skikt och i lösning); i själfva verket måste väl dock lösningstensionen i detta fall uppfattas helt annorlunda, som en konstant (vid gifven temperatur) minskad med ett tal, som vore omvändt proportionellt mot en potens af afståndet från ytan, men med detta antagande skulle man vänta serier af helt annan art, likartade med dem BEMMELEN funnit för vattenafgifvandet för amorfa hydrat; vid successivt minskande af vattenkoncentrationen i gasfasen afgifves den ojämförligt största mängden vid de första millimeternas tryckförminskning, sedan allt mindre; något stannar alltid kvar.

Antagandet af en fast lösning vore det andra alternativet. Härvidlag är en anmärkning att göra; det använda sättet att beräkna koncentrationen af den tvåvärda oxiden i fällningen, användt därför att den ensamt var lämpligt vid afgörandet af frågan om kemiska föreningar förelågo, vore i detta fall ej fullt exakt; koncentrationen borde beräknas, ej på en viktsenhet »lösningsmedel», utan på en viktsenhet »lösning»; en korrektion skulle få en viss betydelse vid substanser, som medryckas starkt, och skulle tendera att höja x-värdena.



Tryckt den 4 augusti 1905.

Uppsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 10.

Zur Kenntnis der Zuckerbildung aus Formaldehyd.

Von

HANS und ASTRID EULER.

Mitgeteilt am 13. September 1905 durch S. ARRHENIUS.

Seit BUTLEROW[1] ist bekannt, dass Formaldehyd durch Basen unter gewissen Bedingungen zu Zucker kondensiert werden kann. O. LOEW[2, 3] hat später die Methode verbessert und ein schon bedeutend reineres wenngleich nicht einheitliches Produkt »Formose» erhalten. Er fand, dass $3^1/_2$—4%-ige, mit Kalk gesättigte Formaldehydlösung bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe von 5—6 Tagen unter gleichzeitiger Formiatbildung bis zum Verschwinden des Formaldehyds verzuckert wird. Bei zu geringer Kalkkonzentration kann die Kondensation ausbleiben, bei erhöhter Formaldehydkonzentration geht ungünstig viel des Aldehyds in Formiat über. Die »Formose» LOEWS wurde später von EMIL FISCHER[4] als ein Gemenge mehrerer Zuckerarten erwiesen. FISCHER konnte zeigen, dass eine zwar in relativ geringer Menge vorkommende Komponente identisch mit α-Akrose ist.

LOEW zeigte ferner, dass gesättigtes Kalkwasser bei 100° in 1%iger Formaldehydlösung beträchtliche Kondensation bewirkt, während Barytwasser in derselben Verdünnung nur wenig Zucker bildet. LOBRY DE BRUYN und ALBERDA

[1] C. r. 53, 145.
[2] Journ. prakt. Chem. 33. 321.
[3] Ber. d. d. chem. Ges. 21, 270 (1888).
[4] Ber. d. d. chem. Ges. 21, 988 (1888) und 22, 359 (1889).

Digitized by Google

v. EKENSTEIN[1] fanden dann im mit Kali frisch gefällten Bleihydroxyd ein den früher bekannten sehr überlegenes Kondensationsmittel. Von demselben wird nämlich eine 4 %-ige Formaldehydlösung bei 100° im Verlauf von 1½ Stunden unter geringer Bleiformiatbildung vollständig verzuckert. Mit Ammoniak gefälltes Bleihydroxyd sowie andere untersuchte Basen zeigten nicht diese kräftige Wirkung.

Mit Ausnahme von einigen vereinzelten Angaben sind also die Grenzen ebenso wie die Konzentrationsbedingungen der Verzuckerung von Formaldehyd völlig unbekannt. Es war zunächst unser Ziel, diese allgemeinen Beziehungen quantitativ zu ermitteln.

Die die Verzuckerung immer begleitende Formiatbildung haben wir von diesem Gesichtspunkt aus für sich studiert[2], und sind dabei zu folgenden Resultaten gekommen:

1. Die Bildung von Natrium- und Baryum-Formiat aus Formaldehyd und Natriumhydroxyd, bezw. Baryt ist eine Reaktion zweiter Ordnung. Bei grossem Überschuss von Formaldehyd (also praktisch konstant gehaltener Konzentration dieses Stoffes) ist der Reaktionsverlauf erster Ordnung. Zwar sinkt im allgemeinen der Wert der Konstante ein wenig mit der Zeit. Dieses lässt sich zum Teil auf die Teilnahme des Formaldehydsalzes, zum Teil auf die stetige Konzentrationsabnahme des Formaldehyds zurückführen. Die Konzentration des Letzteren wird während der Versuchsdauer um 3—6 % herabgesetzt, da bei der Formiatbildung jedes Äquivalent Basis zwei Äquivalente Formaldehyd verbraucht.

2. Natron und Baryt verhalten sich sehr ähnlich; die Reaktionskonstanten des Baryts und Natrons sind annähernd gleich.

3. Die Reaktionskonstanten sinken etwas mit steigender Anfangskonzentration des Formaldehyds wegen der Bildung eines Formaldehydsalzes. Die Existenzbedingungen des Formaldehyd-Natriumsalzes sind besonders ermittelt worden.

4. Es hat sich bestätigt, dass die Formiatbildung ein reiner Spaltungsvorgang ist ohne Oxydation, denn die Reaktion verläuft unter einer Wasserstoffatmosphäre ebenso schnell wie unter Sauerstoff.

[1] Rec. Trav. chim. Pays-Bas 18. 2e ser. 309 (1899).
[2] Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2551, 1905.

Digitized by Google

5. Die Reaktionskonstante verdreifacht sich etwa bei einer Temperatursteigerung von 10°.

6. Durch Kalk wird Formiat viel schneller gebildet als durch Natron und Baryt. Der Reaktionsverlauf lässt sich dann auch nicht annähernd durch die für monomolekulare Umsetzungen gültige Formel darstellen. Die so berechneten Werte zeigen eine stetige Abnahme. Dagegen schliessen sich die Zahlen besser der Formel für bimolekulare Reaktionen an.

Auch wenn keine Zuckerbildung stattfindet, besitzen die gelösten Basen ein spezifisches Formiatbildungsvermögen.

Besonders soll hier hervorgehoben werden, dass dieses spezifische Verzuckerungsvermögen der Basen nicht in dem Sinne von der Geschwindigkeit der Formiatbildung abhängt, dass eine spezifisch grosse Neutralisationsgeschwindigkeit der Kondensation entgegenwirkt; der Vergleich von Kalk und Baryt zeigt, dass im Gegenteil beide Geschwindigkeiten gleichzeitig wachsen können.

Nachdem wir die erwähnten Versuche Loews wiederholt und bestätigt hatten, wurde im Anschluss an dieselben geprüft, wie sich 4%-ige (1,33 norm.) Formaldehydlösung bei 100° gegen Kalk verhält. Es stellte sich heraus, dass unter diesen Verhältnissen Kalk in Mengen, welche 0,04 norm. bis 0,14 norm. Lösungen entsprachen, ebensowenig wie der schlechter kondensierende Baryt in ebendenselben Konzentrationen eine nachweisbare Zuckerbildung hervorruft; unter diesen Bedingungen führten nämlich Kalk und Baryt diejenige Menge Formaldehyd, welche überhaupt in Reaktion tritt, ausschliesslich in Formiat und Methylalkohol über. Dagegen tritt bei Überschuss von Kalk in 4%-iger Formaldehydlösung Kondensation in weniger Minuten ein, entsprechend dem Verhalten dieser Mischung in der Kälte.

Es war hiernach vorauszusehen, dass es bei geeignet gewählter Konzentration des Aldehyds gelingen würde, Formaldehyd durch jede gelöste Base zu Zucker zu kondensieren; es braucht nämlich für schlecht kondensierende Basen die Konzentration der Formaldehydlösung im Verhältnis zur Konzentration der Basen nur hinreichend klein zu sein. Das Gebiet der geeigneten Basenkonzentrationen wird dadurch bestimmt, dass einerseits zu *geringe* Mengen der Basen zur Sättigung der Ameisensäure verbraucht werden, ehe es überhaupt zu einer Verzuckerung kommt; andererseits führen

Digitized by Google

grosse Mengen der Basen einen ungünstig grossen Anteil des Formaldehyds in Formiat über.

Für das Studium der Kondensation durch Natron ist die Anwendung von Soda[1] besonders empfehlenswert, weil dieses Salz dauernd eine geringe Konzentration der freien Base aufrecht hält, welche aus der leicht bestimmbaren Konzentration des Karbonates berechnet werden kann. Bei Anwendung von Soda ist es also möglich, die *Konzentrationsänderungen der Base* während der gesamten Reaktion zu verfolgen.

Indessen ist doch die Alkalinität der Sodalösungen hinreichend gross, um den gebildeten Zucker schnell zu zerstören, und die quantitative Verfolgung der Zuckerbildung unmöglich zu machen. Diese bei allen Basen auftretende Störung wird vermieden, wenn man an Stelle derselben *Calciumkarbonat* anwendet. Die Reaktion verläuft zwar langsam, aber in der stets neutral reagierenden Lösung hält sich der gebildete Zucker auch in der Hitze bedeutend länger[2].

Vorversuche.

In mehreren orientierenden Versuchen wurde bei 100° oder bei den Siedetemperaturen der Lösungen 0,25—4,0 %iger (0,08—1,33 norm.) Formaldehydlösungen mit folgenden Basen behandelt: Baryt, Kalk, Natron, Lithion, Zinkhydroxyd, Zinkhydroxyd + Natron, Ferrihydroxyd und Ferrihydroxyd + Natron.

[1] Soda als Kondensationsmittel scheint früher nicht geprüft worden zu sein. LOEW erwähnt nur allgemein, dass alkalisch reagierende Salze, wie Kaliumsulfit und Karbonat kondensieren können.

[2] Die aktiven Moleküle bei der katalytischen Kondensation durch Calciumkarbonat werden vermutlich durch die Verbindung $HCOH_1CaCO_3$ geliefert. Die Bildung dieses Salzes wird durch die deutliche Löslichkeitserhöhung des Calciumkarbonats durch Formaldehyd angezeigt. Es wurde gefunden:

	15°	60°
Löslichkeit von $CaCO_3$ in Wasser g Mol./Liter	0,00015	
„ „ „ „ 1 n. Formaldehydlösung	0,0020	0,0020

Die Löslichkeitserhöhung des Calciumhydroxyds durch Formaldehyd lässt sich wegen der schnell eintretenden Formiatbildung nur schwierig genau bestimmen. Bei 0° wurde gefunden:

Löslichkeit von $Ca(OH)_2$ in Wasser g Mol./Liter	0,024
„ „ „ „ 1 norm. Formald.-Lös.	0,120

Digitized by Google

Die Versuche gaben zuerst das Resultat, dass in 3,6%-iger (1,2 norm.) Formaldehydlösung keine nachweisbare Zuckermenge gebildet wird durch Kochen mit

Baryt in 0,007—0,06 norm. Lösung
Kalk in 0,007—2,12 „ „
Natron in 0,025
Zinkhydroxyd, Zinkhydroxyd + 0,01 norm. Natronlauge,
Ferrihydroxyd, Ferrihydroxyd + 2,02 „ „
Soda und Lithiumkarbonat in 0,1 norm. Lösung.

Die löslichen Basen und Karbonate werden in Formiate übergeführt. Das Zinkhydroxyd wird durch Formaldehyd langsam aufgelöst (es lösten sich etwa 1,5 g im Liter der 1,2 norm. Lösung während des 14-stündigen Kochens); die Lösung enthält Zinkformiat. Das Ferrihydroxyd wird nur spurenweise angegriffen.

Eine 0,9%-ige (0,3 norm.) Formaldehydlösung wird wie bekannt durch 0,02 norm. Kalk oder Baryt mehr, resp. weniger verzuckert (Loew), gibt aber mit 0,01 norm. Natron keine nachweisbare Zuckermenge. Dagegen bewirkt 0,01 norm. Natronlauge in 0,45-%iger (0,15 norm.) Aldehydlösung relativ bedeutende Kondensation.

Versuchsanordnung.

Die in Kolben befindlichen Reaktionsflüssigkeiten wurden in den Thermostaten oder ins siedende Wasserbad eingetaucht beziehungsweise unter Rückfluss gekocht. Eintreten der Zuckerbildung ist in basischer Lösung durch Auftreten der Gelbfärbung praktisch leicht zu erkennen. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion, welche auf der Bildung gefärbter Zersetzungsprodukte des Zuckers durch Alkali beruht, wurde besonders geprüft. Es zeigte sich, dass Traubenzucker in $^1/_{100}$ norm. Lösung beim Kochen mit 0,2 norm. Soda in 2 Minuten die gelbe Färbung zeigt; auch wurde festgestellt, dass die Anwesenheit von Formaldehyd diese Farbenreaktion nicht gestört.

Zum Nachweis und zur Schätzung der Mengen des gebildeten Zuckers kann auch Fehlings Lösung benützt werden, wenn bei Anwesenheit von Formaldehyd gewisse Vorsichtsmassregeln innegehalten werden. Die Fehling'sche Lösung wird nach der Vorschrift von Brown, Morris und

Digitized by Google

MILLAR[1] bereitet, vorgewärmt und nach Zusatz der Probe verdünnt. Wenn die Flüssigkeit während 10 Minuten im Thermostaten auf 50° erwärmt worden ist, ist die Reduktion durch den Zucker weit vorgeschritten[2], während der Formaldehyd noch keine Ausscheidung, weder von Oxydul noch von Kupfer bewirkt hat; höchstens hat eine schwache Gasentwicklung angefangen. Nach etwas längerer Zeit scheidet Formaldehyd auch bei 50° Kupfer aus.

Will man die Phenylhydrazinprobe zum Nachweis der Zuckerbildung anstellen, so wird am besten nach Einengen der Lösung unter geringen Druck nach Zusatz von nicht zu wenig 30% mit Eisessig versetzter Phenylhydrazinlösung auf dem Wasserbade zwei Stunden erwärmt und das eventuell ausgeschiedene dunkle Öl nach Lösen in ein wenig Methylalkohol mit Wasser gefällt. Sind Osazone zugegen, so fallen sie immer krystallinisch aus. Bei Gegenwart von Formaldehyd wird zweckmässig das in der Kälte mit Phenylhydrazinlösung schnell ausfallende Öl zuerst entfernt. Versuche, die Osazonprobe zur quantitativen Zuckerbestimmung zu verwerten, führten nicht zu befriedigenden Resultaten. Hierzu eignet sich besser Fehlings Lösung, nachdem ihr Wirkungswert unter den oben angegebenen Versuchsbedingungen festgestellt worden ist.

Zur Prüfung auf geringe Mengen Formaldehyd in der Reaktionsflüssigkeit wurde Anilinwasser benützt; dieses empfindliche Reagens zeigt noch eine Aldehydkonzentration von 0,003 norm. an.

Die Versuche mit Soda wurden in folgender Weise ausgeführt: Formaldehydlösungen wurden durch entsprechende Verdünnung von käuflichem Formol dargestellt, dessen Aldehydgehalt durch die Ammoniakmethode zu 36% bestimmt worden war. Wasserfreie Soda wurde dann den Lösungen zugesetzt, welche hierauf in den Thermostaten gestellt oder unter Rückfluss gekocht wurden bis aller Aldehyd verschwunden war oder die Bildung und nachherige Zerstörung des Zuckers sich durch Färbung kundgab. Zur Bestimmung der Sodakonzentrationen sowohl vor dem Versuch wie von Zeit zu Zeit während desselben wurden 5 cc Lösung in 2—5 cc konzentrierte Baryumnitratlösung einpipettiert, das Gemisch zur vollständigen Fällung 1 Minute erwärmt und

[1] J. Chem. Soc. 71, 95, 278.
[2] Traubenzucker reduziert unter diesen Bedingungen gar nicht.

Digitized by Google

dann von einer je nach der Konzentration 1 oder 0,1 norm. HCl-Lösung bis zur Auflösung des Niederschlags zugesetzt. Kontrollversuche zeigten, dass diese schnell ausführbare Methode ganz brauchbare Resultate liefert.

Versuchsergebnisse.

Einwirkung von Soda auf Formaldehyd. Aus den folgenden Tabellen ersieht man die Geschwindigkeiten, mit welchen Soda unter verschiedenen Bedingungen durch Formaldehyd verbraucht wird. In diesen Tabellen sind neben den in Minuten angegebenen Reaktionszeiten *t* die zugehörigen Sodakonzentrationen angegeben. Das Auftreten von nachweisbaren Zuckermengen ist mit × bezeichnet.

Tab. 1.

3,6 % Formaldehyd (1,2 norm.)
0,5 % Soda (0,1 norm.)

65°			80°		
t	Normalität d. Sodalösung	Zuckerbildung	*t*	Normalität d. Sodalösung	Zuckerbildung
0	0,085	0	0	0,086	0
20	0,076		16	0,069	
50	0,069		25	0,063	
105	0,061		40	0,058	
180	0,056		70	0,049	
320	0,049		116	0,046	
420	0,048		156	0,043	
440	0,047		240	0,039	
590	0,045		380	0,033	
820	0,044		410	0,033	0
1330	0,0395	0			

Unter Voraussetzung dass der Verbrauch von einem Äquivalent Soda die Umsetzung von zwei Äquivalenten Formaldehyd in je ein Äquivalent Methylalkohol und Ameisensäure entspricht, solange kein Zucker gebildet wird, kann die angewandte Sodamenge nur $^1/_7$ des Aldehyds umsetzen. Trotz des grossen Überschusses an Formaldehyd wird der Sodaverbrauch bald äusserst langsam.

Bei 100° wird die Soda in 8 Stunden vollständig verbraucht.

Digitized by Google

Tab. 2.

3,6 % Formaldehyd (1,2 norm.)
3,3 % Soda (0,62 norm.)

65°			100°		
t	Normalität d. Sodalösung	Zucker-bildung	*t*	Normalität d. Sodalösung	Zucker-bildung
0	0,580	0	0	0,448	0
50	0,575	»	25	0,414	»
125	0,545	»	44	0,380	»
337	0,515	»	79	0,353	»
626	0,485	»	121	0,341	»
800	0,465	»	230	0,291	»
			450	0,255	»
			566	0,248	»
			660	0,232	»
			760	0,222	»
			800	0,212	»

Die auf 65° erwärmte Probe wurde später gekocht und zeigte Zuckerbildung, sobald die Sodakonzentration auf 0,21 gesunken war. Bei 0,20 norm. Sodagehalt war aller Formaldehyd verschwunden.

Tab. 3.

1,8 % Formaldehyd (0,6 norm.)
1,65 % Soda (0,3 norm.)

65°			100°		
t	Normalität d. Sodalösung	Zucker-bildung	*t*	Normalität d. Sodalösung	Zucker-bildung
0	0,294	0	0	0,306	0
99	0,276	»	44	0,212	»
314	0,254	»	159	0,162	»
600	0,244	»		0,124	×
710	0,236	»			

Die bei 65° untersuchte Lösung wurde später gekocht und zeigte Zuckerreaktion bei einer Sodakonzentration von 0,130 Normalität.

Digitized by Google

Tab. 4.

Formiatbildung vor eintretender Zuckerbildung.

Anfangskonzentrationen der Lösung		Konzentrationen beim Eintritt der Zuckerbildung		Vor der Verzuckerung verbraucht. Formaldehyd
Formaldehyd norm.	Soda norm.	Formaldehyd norm.	Soda norm.	in %
2,1	3,2	0,50	2,4	76
1,2	0,6	0,40	0,20	67
0,6	0,3	0,26	0,13	57
0,45	1,1	0,19	0,97	58
0,45	0,22	0,27	0,13	40
0,30	0,90	0,18	0,84	40
0,30	0,72	0,18	0,66	40
0,30	0,12	0,20	0,07	33
0,15	0,36	0,09	0,33	40

Die Konzentrationen in der zweiten Kolumne sind unter der Annahme berechnet, dass das Verschwinden von einem Äquivalent Soda dem Umsatz zweier Äquivalente Formaldehyd unter Formiatbildung entspricht.

Aus den in Tab. 4 zusammengestellten Daten sind folgende Schlüsse zu ziehen:

1. *Die Konzentration des Formaldehyds am Eintritt der Verzuckerung ist von den Anfangskonzentrationen des Formaldehyds und der Soda direkt abhängig,* indem Zuckerbildung immer erst nach Umsatz einer gewissen Menge Formaldehyd in Formiat und Methylalkohol beobachtet werden kann. Werden also z. B. die beiden am Moment des Auftretens von Zucker ermittelten Konzentrationen von Aldehyd und Soda in einem anderen Versuch zu Anfangskonzentrationen gewählt, so tritt Kondensation in letzterem Falle nicht unmittelbar ein, sondern erst nach weiterer Formiatbildung (siehe Tab.).

2. *Die absolute Konzentration des Formaldehyds* am Punkt, wo die Zuckerbildung zuerst beobachtet werden konnte, *wächst mit der Anfangskonzentration,* in konzentrierten Lösungen viel langsamer als diese aber in grösseren Verdünnungen (von 0,3 norm. an) *mit angenäherter Proportionalität.*

Digitized by Google

3. Am geeignetsten für die Kondensation ist eine Sodakonzentration von etwas weniger als der Hälfte der Aldehydkonzentration. Eine Steigerung der Sodamenge bei unveränderter Formaldehydkonzentration begünstigt die Formiatbildung besonders merkbar in konzentrierten Lösungen.

In Anbetracht der Ergebnisse von Tabelle 4 lag die Annahme nahe, dass eine Zuckerkondensation aus Formaldehyd erst dann möglich sei, wenn die Formiatkonzentration der Lösung einen gewissen Betrag erreicht hat. Wäre dies der Fall, so müsste auch unter sonst gleichen Umständen in Versuchen, wo Formiat vom Anfang an zugesetzt wird, der Zucker früher auftreten. Um dies zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt:

Tab. 5. Einfluss der Formiatkonzentration der Lösung auf die Zuckerbildung.

Anfangskonzentrationen.			Konzentrationen beim Eintritt der Zuckerbildung.	
Formiat norm.	Formaldehyd norm.	Soda norm.	Formaldehyd norm	Soda norm.
0	0,30	0,148	0,21	0,102
0,4	0,30	0,148	0,21	0,102
0,8	0,30	0,148	0,21	0,102

Wie ersichtlich, sind Formiatzusätze ohne jeden Einfluss auf den Eintritt der Zuckerbildung. Schon hiermit wird das Auftreten eines oder mehrerer Zwischenprodukte bei der Kondensation wahrscheinlich. Noch deutlicher zeigen dies die folgenden Zahlen, welche den zeitlichen Verlauf des Formaldehyd verbrauches beim Kochen mit Calciumkarbonat angeben.

Verbrauchter Formaldehyd in g-Mol./Liter	0	0.20	0.56	0,63	0.67
nach Stunden	0	10	13	14	∞

Während in der ersten Hälfte der Reaktionszeit der Formaldehyd ausserordentlich langsam verbraucht wird, wächst in der zweiten Hälfte der Reaktionszeit der Formaldehydverbrauch sehr schnell.

Dieser Reaktionsverlauf deutet darauf hin, dass die Kondensation des Formaldehyds zu Zucker in mehreren Einzelreaktionen vor sich geht,[1] von welchen die zuerst eintretenden, vermutlich die Bildung von Glykolaldehyd und Glyzerinaldehyd, relativ langsam verlaufen, während die

[1] Eine ähnliche Reaktionskurve ergibt sich, wenn im Verlauf der Reaktion ein Katalysator gebildet wird.

Digitized by Google

weitere Kondensation der letzteren mit Formaldehyd mit bedeutend grösserer Geschwindigkeit erfolgt. Das Haupt-Endprodukt der Kondensation ist eine Pentose, wie wir demnächst eingehender zeigen werden.

Das nähere Studium dieser Reaktion und die Isolation der Zwischenprodukte bildet unsere nächste Aufgabe; dieselbe wird durch die Anwendung von Calciumkarbonat als Kondensationsmittel wesentlich erleichtert.

Stockholms Högskola.



Tryckt den 30 oktober 1905.

Uppsala 1905. Almqvist & Wiksell Boktryckeri-A.-B

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 11.

Über amphotere Elektrolyte.

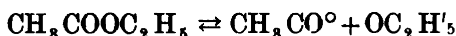
Von

HARALD LUNDÉN.

Mitgeteilt am 13. September 1905 durch O. PETTERSSON und S. ARRHENIUS.

Amphotere Elektrolyte sind solche, die in einem dissociierenden Lösungsmittel gleichzeitig Hydroxyl- und Wasserstoffionen abspalten. Man kann diese Elektrolyte in zwei Klassen einteilen. Klasse I: Typus ROH; Klasse II: Typus HROH. In der ersten Klasse werden die OH'- und H°-Ionen von demselben Atomkomplexe abgespalten in der zweiten von verschiedenen Gruppen. Wasser, welches der einfachste und am besten studierte amphotere Elektrolyt ist, bildet einen speziellen Typus.

Zur ersten Klasse gehören mehrere anorganische Hydrate. Bei organischen Verbindungen der ersten Klasse ist es bisher nicht gelungen die gleichzeitige Existenz von basischem und saurem Charakter mit Sicherheit zu zeigen. Wahrscheinlich gehört Kakodylsäure zu dieser Klasse[1], denn nach ZAWIDSKY[2] hat diese Säure ein normales Molekulargewicht. EULER hat die Fettsäuren als amphotere Elektrolyte aufgefasst. Die Ester dieser Säuren sind um so stärker hydrolysiert, je stärker die Säuren sind, von welchen sie sich herleiten[3]. EULER nimmt an, dass ein Ester hauptsächlich nach dem Schema



$$CH_3COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3CO^{\circ} + OC_2H'_5$$

[1] JOHNSTON, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3625 (1904).
[2] ZAWIDSKY, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3328 (1903). Siehe WALKER, Zeitschr. phys. Chemie 51, 706 (1905).
[3] EULER, Zeitschr. phys. Chemie 36, 405 (1901).

Digitized by Google

dissociiert ist, und dass er also ein Salz der Base CH_3COOH und der Säure C_2H_5OH ist. In diesem Falle sollte also die Dissociationskonstante als Base um so kleiner sein, je grösser die Dissociationskonstante als Säure ist. Dass ein amphoterer Elektrolyt nicht nothwendig um so schwächer als Säure zu sein braucht je stärker er als Base ist, hat u. a. WINKELBLECH hervorgehoben[1]. GOLDSCHMIDT[2] ist der Ansicht, dass diese Auffassung der Esterdissociation dadurch bestätigt wird, dass bei der Saponifikation der Glyceride mit alkoholischem Kali Äthylester primär gebildet wird.

Organische Verbindungen zum Typus II gehörend sind schon lange bekannt und studiert, besonders die Aminosäuren und die Oxime. Man hat auch Verbindungen, die vorher als einfache Säuren oder Basen angesehen wurden, als amphotere Elektrolyte dieser zweiten Art zu behandeln versucht. So will EULER[3] das geringe Leitvermögen des Ammoniaks darauf zurückführen, dass diese Base ein amphoterer Elektrolyt ist. In gleicher Weise zeigt er, warum nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom stabil ist, und im allgemeinen die Bildung von Monohydraten. Man kann nun in analoger Weise erklären, warum gewisse Verbindungen mit zwei Hydroxylgruppen an denselben Kohlenstoffatom existieren können. Solche Verbindungen haben eine stark negative Gruppe (z. B. Cl), und hiermit wird die Dissociationskonstante als Base vermindert, und das Ionenprodukt des Wassers wird nicht überschritten.

BREDIG[4] hat das Gesetz der Massenwirkung auf die Dissociationsgleichgewichte der amphoteren Elektrolyte angewandt und die Gleichung aufgestellt:

$$\frac{[\text{Konz. von Anion}] \times [\text{Konz. von Kation}]}{[\text{Konz. von undiss. Substanz}]^2} = \frac{k_{\text{Säure}} \cdot k_{\text{Base}}}{K_{H_2O}}$$

und hiermit gezeigt, dass das Gleichgewicht zwischen innerem Salz (oder Anhydrid) und freier Verbindung derselben Glei-

[1] WINKELBLECH, Zeitschr. phys. Chemie 36, 546 (1901).

[2] GOLDSCHMIDT, Zeitschr. f. Elektroch. 10, 221 (1904). Siehe auch ZENGELIS, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 198 (1901); WEGSCHEIDER, Zeitschr. phys. Chemie 41, 62 (1904); EULER, Zeitschr. phys. Chemie 40, 498 (1902).

[3] EULER, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1704 (1904), Arkiv f. Kemi Bd. 1, 77 (1903).

[4] BREDIG, Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33. Siehe auch BREDIG, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 4140 (1904).

Digitized by Google

chung wie die Hydrolysekonstante der Salze von schwachen Säuren und schwachen Basen gehorcht. Winkelblech (loc. cit. Seite 2) hat die beiden Dissociationskonstanten einiger amphoteren Elektrolyte bestimmt; in mehreren Fällen aber hat er den Hydrolysegrad aus dem Leitvermögen der Chloride und der Natriumsalze berechnet, und diese Methode kann nicht so zuverlässige Resultate liefern[1], wie diejenige der Wasserstoffkatalyse.

Walker[1] hat später die Theorie der amphoteren Elektrolyte ergänzt. Man hatte teils mangelhafte Übereinstimmung zwischen den Dissociationskonstanten, die aus dem Leitvermögen und denen die aus den Hydrolysebestimmungen erhalten werden gefunden, teils mangelhafte Konstanz der Dissociationskonstanten. Walker hat seine Rechnungen an den von Winkelblech untersuchten Aminobenzoësäuren bestätigt und gute Übereinstimmungen erhalten. Später hat Johnston (loc. cit. Seite 1) gezeigt, dass auch Kakodylsäure den Gleichungen von Walker gehorcht. Jedoch könnte man gegen die Rechnungen von Walker Folgendes einwenden: Die Konstanten der Dissociationsgleichgewichte:



$$HR^{\circ} \rightleftarrows H^{\circ} + R'^{\circ} \text{ bezw. } ROH' \rightleftarrows R^{\circ\prime} + OH'$$

sind nicht berücksichtigt, welche Vernachlässigung darauf herauskommt, dass (nach Walker) das Anhydrid R nicht durch die gleichzeitige Dissociation $HROH \rightleftarrows H^{\circ} + R^{\circ\prime} + OH'$ entstehen kann. [Vergl. die stufenweise Dissociation von mehrbasischen Säuren.] Um streng zu sein müsste man also mit vier Dissociationskonstanten rechnen.

Hantzsch[2] hat bei einer Reihe von schwachen Elektrolyten, die er als Pseudosäuren bezw. Pseudobasen bezeichnet, Anomalien gefunden, von welchen ein Teil wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, dass diese Körper amphotere Elektrolyte sind. Die aliphatischen Nitroverbindungen verhalten sich am meisten abnorm. Diese haben ein geringes Leitvermögen bilden aber Alkalisalze von geringer Hydrolyse. Und weiter, die Salzbildung geht nicht augenblicklich, sondern fordert eine messbare Zeit, und wenn das neutrale Alkalisalz mit æquivalenter Menge HCl gespalten wird, so bildet sich

[1] Walker, Zeitschr. phys. Chemie 49, 82 (1904); *51*, 706 (1905).
[2] Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 1899—1902.

Digitized by Google

als Endprodukt eine neutral reagierende Lösung von Nitroverbindung und Salz (Abnormes Neutralisationsphänomen). HANTZSCH erklärt die Sache so: Die Salze der Pseudosäuren, deren Leitvermögen beobachtet wird, besitzen nicht die gleiche Konstitution wie diese, sondern die einer anderen isomeren Säure. Bei der Salzbildung tritt also eine Umlagerung ein. HANTZSCH, welcher solche Säuren (bezw. Basen), die nicht ohne vorhergehende Umlagerung Salze bilden können, Pseudosäuren bezw. Pseudobasen nennt, hat noch einige weitere Charakteristika für solche Verbindungen aufgestellt.

1. Abnorme Neutralisationsphänomene finden nur bei Pseudosäuren statt[1]. z. B. bei aliphatischen Nitroverbindungen[2].

2. Mangelhafte Übereinstimmung zwischen den aus dem Leitvermögen und den aus dem Hydrolysegrade berechneten Dissociationskonstanten beruht (bei Verbindungen, die in tautomeren Formen auftreten können) darauf, dass die Verbindungen Pseudosäuren sind[3].

Als Versuchsobjekt hat HANTZSCH hauptsächlich Oximketone angewandt. KAUFFMANN[4] hat nun vermittels dieser Umlagerungshypothese eine Theorie aufzustellen versucht. Er nimmt an, dass bei einer Pseudosäure ein Gleichgewicht zwischen zwei Formen, welche beide echte, einfache Säuren sind, existiert, und zeigt, dass die Hydrolyse normal sein muss. Diese Phänomene erinnern an die Saponifikation von Alkylestern. Diese Verbindungen haben ein äusserst geringes Leitvermögen, durch Zusatz von NaOH aber werden schwach hydrolysierte Natriumsalze gebildet. Sie sollten also Pseudosäuren sein. Die von HANTZSCH beobachteten langsamen Neutralisationsphänomene zeigen auch Ähnlichkeit mit der

[1] HANTZSCH, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 575 (1899).

[2] Mit Nitromethan habe ich folgenden Versuch angestellt:

Wenn die aliphatischen Nitroverbindungen amphotere Elektrolyte wären, sollte es möglich sein, dass sie Salze von dem Typus $CH_2NO-OONCH_3$ bilden könnten. Ich habe die Gefrierpunktserniedrigung für Nitromethan bestimmt.

Siedepunkt: 101°—101°,5.

Dichte bei 18° bezog. auf H_2O von 4°: 1.143.

Gefrierpunktserniedrigung für 0.0717—normale Lösung: 0.°135.

Beob. Molekulargewicht: 60.4.

Ber. » : 61.1.

Das Molekulargewicht ist also ein normales. In Wasserlösung unterliegt also das Nitromethan keiner Association.

[3] HANTZSCH, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 210 (1902).

[4] KAUFFMANN, Zeitschr. phys. Chemie 47, 618 (1904).

Digitized by Google

Saponifikation. Die Phänomene lassen sich am besten folgendermassen erklären: Die Pseudosäuren bezw. Pseudobasen sind nicht einfache Säuren bezw. Basen, wie KAUFFMANN annimmt; wenn sie überhaupt Säureeigenschaften bezw. Basiseigenschaften haben, müssen sie amphotere Elektrolyte sein. Aber die Säure bezw. Base, von welcher die Salze abstammen, kann eine einfache Säure bezw. Base sein. Jedoch ist — Äthylnitrolsäure und andere aliphatische Nitroverbindungen ausgenommen — kein Fall vorhanden, wo es notwendig ist Konstitutionsveränderungen bei Salzbildung anzunehmen. Siehe die Diskussion vor Tab. 10 [S. 29, 31].

3. Wenn eine farblose Wasserstoffverbindung farbige Ionen und farbige feste Alkalisalze bildet, so ist die Verbindung eine Pseudosäure[1].

Die Farbe sollte also mit der Konstitution beibehalten werden. Ob dies allgemein gilt, ist zweifelhaft. Weil Ionen oft eine spezielle Farbe haben, welche die undissocierte Verbindung mit derselben Konstitution nicht hat, so kann also eine elektrische Ladung eine Farbe hervorrufen. Man hat auch Farbenveränderungen bei sehr starken Temperaturerniedrigungen beobachtet. Die Konstitution ist also nicht das einzige, was die Farbe bestimmt. Die Phänomene sind aber nicht genügend studiert; die Konstitution von Phtaleïnsalzen zum Beispiel ist noch nicht ganz klar.

4. Abnorm grosse und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturkoëfficienten des Leitvermögens sind Kennzeichen der Pseudosäuren, und karaktäristisch für sie ist weiter die Eigenschaft, dass das Leitvermögen in wässerigen Alkohollösungen mit steigendem Alkoholgehalt nicht so schnell als für echte Säuren mit derselben Dissociationskonstante abnimmt.

Das erste Kriterium kommt HANTZSCH selbst zweifelhaft vor, weil viele echte Säuren dieselbe Eigenschaft zeigen[2], in einer Polemik[3] gegen ZAWIDSKY aber hält er jedoch dieses Kriterium für beweisfähig. HANTZSCH ist hier der Meinung, dass die Hydrolyse des Chlorids der Kakodylsäure (nach dem Leitvermögen geschätzt) nicht normal ist, und er will teils aus diesem Grund, teils wegen des grossen Temperaturkoeffizienten die Kakodylsäure als Pseudosäure erklären. Nun hat,

[1] HANTZSCH, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 575 (1899).
[2] HANTZSCH, Ibid. 32, 3074 (1899).
[3] HANTZSCH, Ibid. 37, 1803 (1904).

Digitized by Google

wie oben gesagt, JOHNSTON gezeigt, dass sie ein amphoterer Elektrolyt ist. Betreffs dieser zwei Kriterien kann man sagen, dass es zweifellos echte Säuren giebt, die grosse Temperaturkoëfficienten besitzen (siehe Tab. 10) und in alkoholischen Lösungen von den meisten anderen Säuren abweichende Verhältnisse zeigen können. Diese Sätze, als Kriterien für Pseudosäuren betrachtet, sind also ohne Wert.

5. Wenn eine Wasserstoffverbindung, mit H_3N behandelt, nicht direkt ein Salz bildet, wohl aber indirekt, d. h. unter Mitwirkung von Wasser, so ist die Verbindung eine Pseudosäure[1].

HANTZSCH will vermittels dieses Kriteriums untersuchen, ob eine Verbindung Enol- oder Ketoform hat. KNORR und HÖRLEIN[2] haben nun die Anmerkung gemacht, dass die Nichtfällbarkeit des Diacetbernsteinssäureesters zeigt, dass die H_3N-Methode zum Erkennung von Enolen nicht zuverlässig ist. Unter Festhaltung der Auffassung aller Reaktionen als Ionenreaktionen kann man sagen, dass Nichtfällbarkeit mit H_3N nur beweist, dass die Verbindungen schwache Säuren sind, und dass dieselbe nicht für Pseudosäuren karakteristisch ist, denn die Stärke einer Säure muss einen gewissen Betrag erhalten haben um die Ionenkonzentration in wenig dissociierenden Lösungsmitteln so gross zu machen, dass es möglich wird eine Reaktion wahrzunehmen.

Das bis jetzt vorliegende Versuchsmaterial über die besprochenen Körper ist noch ziemlich gering. Auf Anregung des Herrn Dr. EULER habe ich deshalb Versuche über amphotere Elektrolyte angestellt.

Für die Diskussion der oben erwähnten Arbeiten erschien es in erster Linie nothwendig die amphoteren Eigenschaften der Oximgruppe — die meisten als Pseudosäuren bezeichneten Stoffe sind Oxime — mittels einwandsfreier Methoden und mit möglichst grosser Genauigkeit festzustellen.

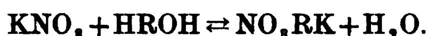
Da für amphotere Elektrolyte keine Untersuchungen über die Variation der Dissociationskonstanten mit der Temperatur vorliegen, habe ich bei mehreren Temperaturen gearbeitet.

Der Einfluss der Temperatur auf die innere Anhydridbildung war bisher noch nie untersucht worden, ich habe dieselbe für drei amphotere Stoffe festgestellt.

[1] HANTZSCH, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 575 (1899); 35, 210 (1902).
[2] KNORR und HÖRLEIN, Ibid. 37, 3488 (1904).

Digitized by Google

Schliesslich wurden orientierende Versuche über die gleichzeitige Neutralisation der beiden Gruppen eines amphoteren Elektrolyten angestellt; also über die Salzbildung nach dem Schema



$$KNO_3 + HROH \rightleftarrows NO_3RK + H_2O.$$

Ich habe auch die bisher untersuchten schwachen Elektrolyte (mit $k < 6.10^{-7}$) und die amphoteren Elektrolyte unter Neuberechnung der Dissociationskonstanten zusammengestellt.

Bestimmung der Dissociationskonstanten von o-Aminobenzoësäure, β-l Asparagin und Azetoxim als Basen.

Schmelzpunkt der o-Aminobenzoësäure: 144°.1—144°.3
» des Azetoxims : 59°.7— 60°.0
Krystallwassergehalt des Asparagins: beob. 12.01 %; ber. 12.00 %.

Die Versuchsmethode war die gewöhnliche: Bestimmung des Hydrolysegrades der Chloride durch Katalyse von Äthylazetat. Gleichzeitig wurde die Reaktionsgeschwindigkeit für HCl von verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Alle angegebenen Konzentrationen sind für die Reaktionsmischung gültig. In den folgenden Tabellen ist die Zeit in Minuten angegeben, unter der Rubrik »ccm» ist die Anzahl ccm Baryt angegeben, die für Neutralisation von 5 ccm der Reaktionsmischung nötig waren. Auf der rechten Seite dieser Kolumne stehen die Reaktionskonstanten mit 10^5 multipliziert und mit dekadischen Logarithmen ausgerechnet. Die Arbeitsmethode war dieselbe wie ich früher angewandt habe[1]. Bei den Versuchen mit Asparagin wurde p-Nitrophenol als Indikator angewandt.

[1] Zeitschr. phys. Chemie **49**, 189 (1904). Arkiv f. Kemi. Bd **1**, 265 (1904).

Digitized by Google

Temp. 12°.42								
0.1036—norm HCl			0.1036—norm o—$C_6H_4COOHNH_2HCl$			0.0518—norm HCl		
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	12.05	—	0	22.16	—	0	6.05	—
1362	16.37	8.36	4052	25.24	1.836	2539	10.20	4.156
4108	22.32	8.42	7073	27.19	1.810	5421	13.90	4.229
∞	30.79	M. 8.39	∞	41.72	M. 1.82	∞	25.29	M. 4.20

Temp. 12°.92			Temp. 13°.1			Temp. 14°.1		
0.1036—norm HCl			0.1036—norm o—$C_6H_4COOHNH_2HCl$			0.0518—norm HCl		
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	12.09	—	0	22.51	—	0	6.36	—
2546	19.69	8.70	5467	26.76	1.92	5456	15.14	4.84
5406	24.82	9.05	11622	30.60	2.00	11150	20.18	5.00
∞	31.12	M. 8.88	∞	42.32	M. 1.96	∞	25.62	M. 4.98

Temp. 14°.1			Temp. 15°.82					
0.1036—norm o—$C_6H_4COOHNH_2HCl$			0.1024—norm HCl			0.1024—norm β-i Asparaginchlorid		
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	22.66	—	0	12.42	—	0	12.51	—
5638	27.40	2.13	2759	23.74	11.93	4227	17.44	2.69
11184	31.09	2.23	4222	26.89	11.26	8578	21.38	2.74
∞	42.25	M. 2.18	∞	33.72	M. 11.60	∞	33.83	M. 2.72

Temp. 15°.82			Temp. 16°.07					
0.1024—norm β-i Asparaginchlorid			0.1024—norm Azetoximchlorid					
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	12.43	—	0	12.12	—	0	12.14	—
4221	17.44	2.74	5617	20.83	4.00	5617	20.87	4.03
8572	21.33	2.70	11468	26.27	4.08	11473	26.18	3.99
∞	33.85	M. 2.72	∞	33.70	M. 4.04	∞	33.64	M. 4.01

Digitized by Google

Temp. 25°.00						Temp. 25°.05		
0.1024—norm Azetoximchlorid						0.1024—norm β-i Asparaginchlorid		
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	12.33	—	0	12.36	—	0	10.73	—
2824	22.20	9.61	2823	22.19	9.64	1481	14.30	6.62
4558	25.90	9.86	4660	26.04	9.84	2897	17.05	6 65
∞	33.57	M. 9.72	∞	33.47	M. 9.73	∞	28.40	M. 6.63

Temp. 25°.05						Temp. 25°.12		
0.1024—norm β-i Asparaginchlorid			0.1024—norm HCl			0.1024—norm HCl		
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	10.72	—	0	11.00	—	0	10.94	—
1490	14.30	6.65	462	15.51	28.55	495	15.88	29.47
2893	17.09	6.79	1244	20.67	28.93	1427	21.64	29.21
∞	28.37	M. 6.72	∞	28.22	M. 28.8	∞	28.25	M. 29.3

Temp. 25°.12			Temp. 25°.75					
0.1024 - norm $C_6H_4COOHNH_2HCl$			0.1036—norm HCl			0.1036—norm o—$C_6H_4COOHNH_2HCl$		
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	20.23	—	0	11.70	—	0	22.15	—
1672	24.54	7.16	445	16.94	31.75	447	23.67	7.95
3167	27.50	7.14	1281	23.20	31.94	1285	26.11	7.62
∞	38.12	M. 7.15	∞	30.57	M. 31.9	∞	41.52	M. 7.76

Temp. 25°.75			Temp. 34°.15					
0.0518—norm HCl			0.1036—norm HCl			0.1036—norm o—$C_6H_4COOHNH_2HCl$		
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	6.07	—	0	13.36	—	0	22.45	—
449	8.94	16.16	245.1	18.87	68.9	245.8	24.30	18.03
1287	13.21	16.35	478.2	22.42	68.1	513.1	26.14	18.36
∞	24.72	M. 16.3	∞	30.57	M. 68.5	∞	41.52	M. 18.20

Digitized by Google

Temp. 34°.95								
0.1024—norm β-i Asparaginchlorid						0.1024—norm HCl		
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	10.97	—	0	11.11	—	0	11.87	—
1130	17.33	17.47	1129	17.39	17.43	335	18.89	72.7
2637	22.33	17.36	2636	22 34	17.32	1135	25.84	73.7
∞	28.38	M. 17.41	∞	28.35	M. 17.37	∞	28.25	M. 73.3

Temp. 35°.30						Temp. 35°.84		
0.1036—norm HCl			0.0518—norm HCl			0.1024—norm Azetoximchlorid		
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	14.07	—	0	6.38	—	0	12.65	—
197.0	18.84	75.60	261.1	10.16	37.77	542	18.35	25.97
432.2	22.82	77.10	522.9	13.21	38.19	1419	24.45	26.10
∞	30.50	M. 76.4	∞	24.99	M. 38.0	∞	33.24	M. 26.04

Temp. 35°.84						Temp. 36°.77		
0.1024—norm Azetoximchlorid			0.1024—norm HCl			0.1036—norm HCl		
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	12.85	—	0	13.73	—	0	13.72	—
541	18.45	25.79	257.6	20.98	78.8	234.7	20.16	87.58
1418	24.55	26.36	540.6	25.99	81.4	479.9	24.33	88.11
∞	33.23	M. 26.11	∞	33.15	M. 80.3	∞	30.80	M. 87.9

Temp. 36°.77			Temp. 36°.91					
0.1036—norm o-$C_6H_4COOHNH_2HCl$			0.0518—norm HCl			0.1036—norm o-$C_6H_4COOHNH_2HCl$		
Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C	Zeit	ccm	C
0	23.23	—	0	6.74	—	0	23.06	—
522.8	27.74	23.18	528	14.34	43.75	618	28.36	23.44
1282	32.38	23.02	1180	19.60	44.30	1244	32.16	23.12
∞	41.75	M. 23.1	∞	25.17	M. 44.0	∞	41.76	M. 23.3

Digitized by Google

Aus den Werten der Geschwindigkeitskonstanten für HCl bekommt man als Wert des Exponentialkoëfficienten der ARRHENIUS'schen Temperaturformel die Zahl 8530, welche ich bei der Berechnung der folgenden Tabellen benutzt habe.

Da diese Zahl ein Exponent ist, haben relativ geringe Fehler der Temperatur und der Konstanten grossen Einfluss. Ich schätze den Fehler zu 1 %. PRICE[1] hatte 8695 gefunden, und die Anwendung dieser Zahl verursachte die unvollständige Übereinstimmung von KAY's und meinen Ziffern[2].

In den folgenden Tabellen bedeutet n die Normalität, m Ionenkonzentration, C Reaktionsgeschwindigkeit. C_{ber} in Tab. 2 ist nach der Formel

$$C = 304 m_H \{1 + a \cdot m_H + c \cdot m_{Cl}\}; \quad a + c = 0.34$$

ausgerechnet.

Tab. 1.

n = 0.1036 ; m_H = 0.0949			n = 0.1024 ; m_H = 0.0938			n = 0.0518 ; m_H = 0.0486		
Temp.	$C_{beob.}$	C auf 25° reduziert	Temp.	$C_{beob.}$	C auf 25° reduziert	Temp.	$C_{beob.}$	C auf 25° reduziert
12°.42	8.39	29.6	15°.82	11.60	28.9	12°.42	4.20	14.80
25 .75	31.9	29.5	25 .05	28.8	28.7	14 .1	4.98	14.60
34 .15	68.5	29.2	25 .12	29.3	29.0	25 .75	16.3	15.10
35 .30	76.4	29.3	34 .95	73.3	28.8	35 .30	38.0	14.58
36 .77	87.9	29.6	35 .84	80.3	29.4	36 .91	44.0	14.61
	Mittel	29.4		Mittel	29.0		Mittel	14.8

Tab. 2.

Temp. 25°					
n	m_H [3]	$C_{beob.}$	$C_{ber.}$	Esternorm.	Autor
0.2642	0.230	76.7	76.5	0.14	Verf.
0.2	0.179	58.0	57.7	0.1	Kay
0.1321	0.121	38.1	38.0	0.14	Verf.
0.1036	0.0949	29.4	29.8	0.18	»
0.1024	0.0938	29.0	29.4	0.18	»
0.1	0.0917	28.4	28.7	0.1	Kay
0.0518	0.0486	14.8	15.0	0.18	Verf.

[1] PRICE, Öfvers. af K. Vet.-Akad. Förh. 1889. Nr. 9, 932.
[2] Zeitschr. phys. Chemie **49**, 198 (1904).
[3] Betreffs der Berechnung der Ionenkonzentrationen siehe: Zeitschr. phys. Chemie **49**, 194 (1904). Arkiv f. Kemi Bd. **1**, 271 (1904).

Digitized by Google

Der Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Werten liegt innerhalb des Versuchsfehlers. Wie ich früher gezeigt habe (loc. cit.) gilt eine derartige Formel für die Zuckerinversion[1]. Vermittels der sehr exakten Ziffern von PALMÆR[2] bekommt man folgende Tabelle.

			m_H	$C_{beob.}$	$C_{ber.}$
0.1—norm. HCl			0.0939	1951	(1951)
0.00995	»	»	0.00984	183.3	(183.3)
0.00704	»	»	0.00699	130.3	129.7
0.00500	»	»	0.00498	92.48	92.17
0.002057	»	»	0.002057	37.93	37.91
0.000989	»	»	0.000989	18.30	18.20

Aus den Ziffern 1951 und 183.3 erhält man die Formel

$$C = 18380 m_H \{1 + a . m_H + c . m_{Cl}\}; \quad a + c = 1.39.$$

Die übrigen Ziffern sind nach dieser Formel ausgerechnet, also numerisch extrapoliert. Nach den Ziffern von OSTWALD[3] erhält man:

HNO_3: $C_{ber.} = 32.36 m_H (1 + a . m_H + d . m_{NO_3})$, $a + d = 1.211$				HCl: $C_{ber.} = 31.90 m_H (1 + a . m_H + c . m_{Cl})$, $a + c = 1.543$			
Norm	m_H	$C_{beob.}$	$C_{ber.}$	Norm	m_H	$C_{beob.}$	$C_{ber.}$
0.5	0.427	20.1	20.9	0.5	0.427	20.5	22.1
0.1	0.0921	3.31	(3.31)	0.1	0.0917	3.34	(3.34)
0.01	0.00968	0.317	(0.317)	0.01	0.00966	0.313	(0.313)

Hieraus ergiebt sich also dass die Formel für ein grosses Konzentrationsintervall anwendbar ist. Also ist die Natur der Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Wasserstoffionkonzentration dieselbe für verdünnte und für konzentrierte Säuren. In verdünnten Lösungen hat also die Neutralsalzwirkung nicht aufgehört.

[1] Siehe auch: ARRHENIUS, Zeitschr. phys. Chemie, 4, 246 (1889) und ARRHENIUS, Lehrbuch der Elektrochemie. S. 174.

[2] PALMÆR, Zeitschr. phys. Chemie 22, 492 (1897). Hier habe ich mit den von PALMÆR angenommenen Dissociationsgraden gerechnet.

[3] OSTWALD, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) 31, 312 (1885). Hier habe ich mit denselben Dissociationsgraden wie in Tab. 2 gerechnet.

Digitized by Google

Betreffs Neutralsalzwirkung in verdünnten Lösungen siehe PALMÆR loc. cit. NERNST[1], SMITH[2], KULLGREN[3].

Dieser Umstand ist bei Berechnung von Hydrolysekonstanten ohne Bedeutung denn bei grossen Verdünnungen ist — nach der Formel — die Reaktionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionkonzentration proportional, aber er hat SMITH[2] zu der Ansicht veranlasst, dass die undissociierten Molekeln die Neutralsalzwirkung verursachen. SMITH ist der Meinung, dass bei grossen Verdünnungen, wo die Konzentration von undissociierten Molekeln verschwindend ist, man eben wegen dieses Umstandes keine Salzwirkung beobachten kann[4]. 0.1—norm HCl enthält nach SMITH 0.094 dissociierte Grammoleküle und 0.006 undissociierte Grammoleküle und diese letzteren verursachen nach SMITH 12.4 % Erhöhung der Geschwindigkeit (d. h. pro g-mol. 2070 %). In diesem Falle sollte also, weil die Konzentration von undissociierten Molekeln mit der Normalität wächst, die Abweichung von der Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Normalität mit dieser beschleunigend steigen. In Wirklichkeit aber ist diese Abweichung der Normalität proportional. Wenn die Salzwirkung durch undissociierte Moleküle verursacht wäre, so wäre es möglich, die Konstanten durch die Formel

$$A \,.\, m_H \left\{1 + (n - m_H)\, a\right\}$$

auszudrücken. Nach OSTWALD's Ziffern für HCl ist also

für 0.5—norm HCl $C = 31.9 m_H \left\{1 + (n - m_H)\, 9\right\}$
» 0.1 » » » » $31.9 m_H \left\{1 + (n - m_H)\, 17\right\}$
» 0.01 » » » » $31.9 m_H \left\{1 + (n - m_H)\, 44\right\}$

Die Wirkung von undissociierten Molekeln sollte also bei grossen Verdünnungen grösser sein als bei kleinen, und dies bedeutet, dass diese Moleküle keine grössere Rolle spielen. Weiter haben nach ARRHENIUS[5] Nichtelektrolyte nur einen geringen Einfluss. Die Ionen sind also für die Salzwirkung massgebend.

---

[1] NERNST, Lehrbuch der theoretischen Chemie. S. 539. IV Aufl.
[2] SMITH, Zeitschr. phys. Chemie 25, 144 (1898).
[3] KULLGREN, Akademisk afhandling. Uppsala 1904. S. 51.
[4] Derartige Irrthümer beruhen eigentlich darauf, dass zwischen relativen und absoluten Einflüsse nicht unterschieden wird.
[5] ARRHENIUS, Zeitschr. phys. Chemie 4, 248 (1889); 28, 326 (1899).

Digitized by Google

Bei Hydrolysebestimmungen durch Esterspaltung hat man fast immer angenommen, dass der Hydrolysegrad angegeben wird durch das Verhältnis zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Salzzusatz zu derjenigen bei Salzsäure allein. Die Sache ist jedoch nicht so einfach. Der nicht hydrolytisch zersetzte Teil des Chlorides verursacht eine Neutralsalzwirkung und vermindert den Dissociationsgrad der freien Salzsäure. Es giebt kein Mittel, die Neutralsalzwirkung eines hydrolytisch zersetzten Salzes zu bestimmen, denn dies setzt eine Methode Ionenkonzentrationen relativ exakt bestimmen zu können voraus. Man hat aber gefunden[1], dass diese Wirkung dieselbe für alle Kationen ist. Ich will hervorheben, dass — wie EULER[2] andeutet — dasselbe für Löslichkeitserniedrigungen durch Salze gilt. Auch hier ist das Anion massgebend, und wie bei der Katalyse von Äthylazetat haben Nitrate eine kleinere Wirkung als Chloride. Es ist also wahrscheinlich, dass die Neutralsalzwirkung bei hydrolysierten Salzen ungefähr dieselbe wie bei den untersuchten Salzen ist. In der Tat hat WALKER diese Voraussetzung beim Berechnen der Hydrolysegrade gemacht[3]. Er vergleicht die Reaktionsgeschwindigkeit eines hydrolysierten Chlorids—Hydrolysegrad x — mit der einer Mischung von x % HCl und (100—x) % NaCl, wo die Normalität in Bezug auf Cl dieselbe als die des Chlorides ist. Diese letzte Reaktionsgeschwindigkeit ist — nach WALKER —, wenn x der wahre Hydrolysegrad ist, gleich der erstgenannten. Nach KAY[4] ist die Erhöhung für Alkalichloride 4.4 % pro 0.1 Äquivalent Salz. Hat man also eine Mischung von 0.0259—norm. HCl und 0.0777—norm. NaCl — dies entspricht einem Chlorid mit der Normalität 0.1036 und dem Hydrolysegrad 0.25 — so ist wenn C_1 bezw. C_2 die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Salz bezw. mit Salz ist, $C_2 = C_1 . 0.995$. Rechnet man mit der Formel:

$$C = 304\, m_H \{1 + a . m_H + b . m_{Na} + c . m_{Cl}\}; \; a + c = 0.34, \; b + c = 0.58$$

erhält man für diesen Fall $C_1 = C_2$. Die Neutralsalzwirkung wird also durch die Dissociationsgradsverminderung kompen-

[1] OSTWALD, Journ. f. prakt. Chemie (N. F.) **31**, 312 (1885); SPOHR, Ibid. **32**, 45 (1885). ARRHENIUS, Zeitschr. phys. Chemie **4**, 240 (1889); KULLGREN, loc cit S. 58; LUNDÉN, Zeitschr. phys. Chemie **49**, 190 (1904).

[2] EULER, Zeitschr. phys. Chemie **49**, 303 (1904).

[3] WALKER, Journ. chem. Soc. **1903** S. 484.

[4] KAY, Proc. of the Roy. Soc. of Edinburgh **22** (1898—99), S. 502.

Digitized by Google

siert. Ich kann also rechnen, als ob diese beiden Umstände nicht existierten. Durch eine Formel, die den Zusammenhang zwischen der HCl-Normalität und der Konstanten für HCl ohne Salz ausdrückt, werde ich die Normalität des hydrolytisch abgespaltenen HCl bekommen, wenn ich in die Formel die Konstante für das Salz einsetze. Bei kleinen Konzentrationen herrscht Proportionalität zwischen Normalität und Reaktionsgeschwindigkeit, und deswegen habe ich den Hydrolysegrad mittels des gewöhnlichen Verfahrens berechnet. Der Fehler, der dadurch hervorgerufen wird, beruht auf dieser unbekannten Neutralsalzwirkung. Fehlte diese vollständig, sollte der Fehler 3 % (in Hydrolysegrad) sein. Dies ist jedoch bei Berechnen von Temperaturkoëfficienten ohne Bedeutung, denn der Fehler ist für alle Temperaturen sehr angenähert derselbe

Bezeichnungen:

x = der hydrolysierte Bruchteil des Salzes; v = die Verdünnung (g-mol. pro Lit.): k_b bezw. k_s die Dissociationskonstante als Base bezw. als Säure. K_w = das Ionenprodukt des Wassers. C_1 bezw. C_2 die Reaktionsgeschwindigkeit für HCl bezw. für das Chlorid.

Als Wert von C_1 habe ich die Ziffern benutzt, die erhalten werden, wenn man die Mittelwerte in Tab. 1 auf die zugehörigen Temperaturen reduziert. Als Wert von K_w habe ich überall die Ziffern benutzt, die man mittels der Formel[1]

$$\sqrt{K_w} = 0.03373 \cdot 10^{\frac{-222500}{273+t}} \cdot 10^{-6}$$

bekommt.

Tab 3.

o-Aminobenzoësäure. $v^{-1} = 0.1036$.

C_1	C_2	Temp.	x	$\frac{k_b}{K_w}$	$k_b \cdot 10^{12}$ beob.	$k_b \cdot 10^{12}$ ber.	$\frac{K_w}{k_b}$ beob.	$\frac{K_w}{k_b}$ ber.
8.34	1.82	12°.42	0.218	159	0.619	0.630	0.00629	0.00629
8.93	1.96	13 .1	0.220	156	0.655	0.659	641	638
9.90	2.18	14 .1	0.220	156	0.718	0.702	641	651
29.3	[2] 7.15	25 .12	[2] 0.244	124	1.39	1.37	807	812
31.8	7.76	25 .75	0.244	123	1.45	1.42	813	822
69.0	18.20	34 .15	0.264	102	2.22	2.27	980	962
87.3	23.1	36 .77	0.265	101	2.64	2.62	990	0.01008
88.3	23.3	36 .91	0.264	102	2.69	2.63	980	0.01010

[1] KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER, Wied. Ann. 53, 234.

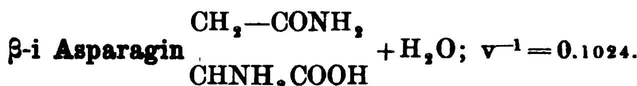
[2] Hier ist $v^{-1} = 0.1024$.

Digitized by Google

Nach WINKELBLECH (loc. cit.) ist für $v = 33.6$ und 25° Versuch 1 : $x = 0.339$. Also: $\frac{k_b}{K_w} = 127$.

Nach WINKELBLECH (loc. cit.) ist für $v = 33.6$ und 25° Versuch 2 : $x = 0.440$. Also: $\frac{k_b}{K_w} = 97$.

Nach FARMER[1] ist für 25° $\frac{K_w}{k_b} = 8.45 \cdot 10^{-3}$. Also: $\frac{k_b}{K_w} = 118$.

β-i Asparagin 

$+ H_2O$; $v^{-1} = 0.1024$.

C_1	C_2	Temp.	x	$\frac{k_b}{K_w}$	$k_b \cdot 10^{12}$	Nach $\frac{k_b}{K_w} = 138$ ist		
11.66	2.72	15°.82	0.233	139	0.74	für 15°	k_b =	$0.68 \cdot 10^{-12}$
29.1	6.68	25 .05	0.230	142	1.59	» 25°		1.53
73.4	17.39	34 .95	0.237	133	3.07	» 35°		3.20
			Mittel	138				

Nach WALKER[2] ist für $v = 1.1$ und 25° $x = 0.085$. Also $\frac{k_b}{K_w} = 139$.

Nach WINKELBLECH (loc. cit) ist für $v = 10.5$ und 25° $x = 0.221$. Also $\frac{k_b}{K_w} = 168$.

Nach WALKER und ASTON[3] ist für $v = 30$ und 60° $x = 0.34$. Also $\frac{k_b}{K_w} = 172$.

Azetoxim. $v^{-1} = 0.1024$.

C_1	C_2	Temp.	x	$\frac{k_b}{K_w}$	$k_b \cdot 10^{12}$	Nach $\frac{k_b}{K_w} = 58.4$ ist bei		
11.98	4.03	16°.07	0.336	57.5	0.305	15°	k_b =	$0.286 \cdot 10^{-12}$
29.0	9.73	25.00	0.336	57.5	0.638	25°	»	0.648
79.1	26.1	35.84	0.330	60.1	1.394	35°	»	1.36
			Mittel	58.4				

[1] FARMER Journ. chem. Soc. 85, 1713 (1904).
[2] WALKER. Zeitschr. phys. Chemie 4, 319 (1889).
[3] WALKER und ASTON, Journ. Chem. Soc. 1895. S. 576.

Digitized by Google

Nach WALKER[1] ist für $v = 1.1$ und 25° $x = 0.131$. Also $\frac{k_b}{K_w} = 55.6$.

Nach WOOD[2] ist für $v = 10$ und 40°.2 $x = 0.343$. Also $\frac{k_b}{K_w} = 55.9$.

Aus den Werten von k_b und $\frac{K_w}{k_b}$ für o-Aminobenzoësäure habe ich die Dissociations- und Neutralisationwärme nach der Formel[3]

$$q = (\log k_{T_1} - \log k_{T_0})\ 2.303\ \frac{T_0 \cdot T_1}{T_1 - T_0} \cdot 1.99$$

berechnet.

Die Disssociationswärme (als Base) ist 10300 (±150) cal.
» Neutralisationswärme (als Base) » 3410 (± 50) cal.

Für Asparagin und Azetoxim ist die Dissociationswärme dieselbe wie die des Wassers. Die Neutralisationswärme ist null. Die Ziffern, die man mittels dieser Zahlen bekommt, sind in Tab. 3 unter den Rubriken »ber» angegeben. LUGININ[4] hat die Neutralisationswärme für m-Aminobenzoësäure bei $v = 18$ (Temp. nicht angegeben) zu 2750 cal. bestimmt. Nach WINKELBLECH (loc. cit) ist $\frac{k_b}{K_w} = 1100$, also bei $v = 18$ $x = 0.12$. Also soll die wahre Neutralisationswärme $\frac{100}{88} \cdot 2750 = 3100$ sein.

Leitfähigkeit der o-Aminobenzoësäure.

$\varkappa$ = Spez. Leitfähigkeit in rezipr. Ohm. μ = molekulares Leitvermögen, mit 10^8 multipliziert. Die Leitfähigkeit des Wassers war bei 15° $\varkappa = 1.2 - 1.5 \cdot 10^{-6}$. Sie wurde nicht abgezogen. Als Standardlösung wurde $\frac{1}{50}$-norm. KCl (unter Anwendung von den Ziffern in KOHLRAUSCH-HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte) benutzt.

[1] WALKER, Zeitschr. phys. Chemie 4, 319 (1889).
[2] WOOD, Journ. Chem. Soc. 1903, 576.
[3] Nach D. BERTHELOT, Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 621 (1904) ist R = 1.99.
[4] LUGININ, Ann. de Chemie et de Phys. (5) 17, 263 (1879).

Digitized by Google

Tab. 4.

Temp.	$\varkappa_{beob.} \cdot 10^6$		$\varkappa_{Mittel}$	μ	$\varkappa_{beob.} \cdot 10^6$		$\varkappa_{Mittel}$	μ
	v = 100				v = 200			
15°	73.7	74.0	73.9	7.39	56.75	56.72	56.7	11.34
25	97.8	98.2	98.0	9.80	74.72	74.88	74.8	14.96
35	124.0	124.2	124.1	12.41	93.78	93.89	93.8	18.76
45	—	150.9	150.9	15.09	—	113.4	113.4	22.68
	v = 500				v = 1000			
15	38.6	38.5	38.6	19.3	28.2	28.3	28.3	28.3
25	50.0	50.0	50.0	25.0	36.3	36.5	36.4	36.4
35	62.0	61.9	62.0	31.0	44.7	44.9	44.8	44.8
45	—	74.4	74.4	37.2	53.2	—	53.2	53.2

Der Temperaturkoëfficient für μ_∞ ist derselbe für alle Säuren mit demselben Molekulargewicht, wenn dieses einen gewissen Betrag erreicht hat. Nach EULER[1] ist für

o-Toluylsäure (Mol. gew. = 136.06) $\mu_\infty^{t^0} =$
$$= 232.93 \{1 + 0.02407\ t - 0.00004244\ t^2\}$$

m-Oxybenzoësäure (Mol. gew. = 138.04) $\mu_\infty^{t^0} =$
$$= 233.01 \{1 + 0.02407\ t - 0.00004345\ t^2\}.$$

Ich habe deshalb angenommen, dass für

o-Aminobenzoësäure (Mol. gew. 137.1) $\mu_\infty^{25^0} = 379$;
$$\mu_\infty^{t^0} = 240.7 \{1 + 0.02407\ t - 0.0000429\ t^2\}.$$

Unter Annahme von $\mu_\infty = 347$ (bei 25°) für Wasserstoff ist für das Anion $\mu_\infty = 32$. Nach BREDIG[2] ist die Wanderungsgeschwindigkeit

des Kations		des Anions	
$CH_3CH_2CH_2NH_3^{\circ}$	= 40	$CH_3CH_2CH_2COO'$	= 31
$C_6H_5NH_3^{\circ}$	= 36	C_6H_5COO'	= 31
$o\text{-}C_6H_4CH_3NH_3^{\circ}$	= 34	$o\text{-}C_6H_4CH_3COO'$	= 29

Ich schätze deshalb die Wanderungsgeschwindigkeit des

[1] EULER, Zeitschr. phys. Chemie 21, 257 (1896).
[2] BREDIG, Zeitschr. phys. Chemie 13, 191 (1894).

Digitized by Google

Kations auf 38. Also wird für $C_6H_4NH_2COO' + C_6H_4COOH NH_3^{\circ}$ $\mu_{\infty} = 70$[1]. Der Betrag den diese Ionen zu der Leitfähigkeit liefern ist also 5,4 mal kleiner als der, welchen die Ionen $H^{\circ} + NH_2C_6H_4COO'$ liefern. Ich habe in derselben Weise wie WALKER die Ionenkonzentrationen und die scheinbare OSTWALD'sche Konstante k_0 ausgerechnet. Bei diesen Rechnungen habe ich die Werte von $\frac{k_b}{K_w}$ uud k_s in Tab. 6 benutzt. Die Werte von k_s sind den grösseren Konzentrationen angepasst[2].

Tab. 5.

	v = 100		v = 200		v = 500		v = 1000	
Temp.	a . 10^5	d . 10^5	a . 10^5	d . 10^5	a . 10^5	d . 10_5	a . 10^5	d . 10^5
15	18.3	25.7	15.4	10.8	11.2	3.1	8.30	1.14
25	21.4	24.7	17.6	10.1	12.5	2.8	9.20	1.01
35	24.4	23.3	19.8	9.4	13.8	2.6	10.05	0.91
45	27.0	22.4	21.7	8.9	15.0	2.4	10.83	0.85
	$k_0$beob.	$k_0$ber.	$k_0$beob.	$k_0$ber.	$k_0$beob.	$k_0$ber.	$k_0$beob.	$k_0$ber.
15	0.53	0.54	0.63	0.62	0.75	0.73	0.83	0.79
25	0.69	0.69	0.81	0.80	0.93	0.92	1.02	0.98
35	0.85	0.85	0.99	0.97	1.11	1.10	1.20	1.16
45	1.02	1.01	1.17	1.14	1.30	1.29	1.38	1.36

In dieser Tabelle bedeutet a die Wasserstoffionkonzentration, d die Kationkonzentration. Die Konstante k_0 ist mit 10^5 multipliziert.

Tab. 6.

o-Aminobenzoësäure.

Temp.	K_w	$\frac{k_b}{K_w}$	$k_s . 10^5$	$\frac{k_b . k_s}{K_w} . 10^5$	$k_b . 10^{12}$	$\frac{K_w}{k_s} . 10^9$
13	0.41	159	—	—	0.651	—
15	0.49	151	0.865	130.5	0.739	0.567
25	1.11	124	1.06	130.5	1.37	1.047
35	2.32	103	1.25	128.5	2.39	1.856
37	2.66	99	—	—	2.64	—
45	4.53	89[3]	1.44	128	4.04[3]	3.15

[1] WALKER [Zeitschr. phys. Chemie 49, 82 (1904)] hat diesen Wert auf 70 [Siem. Einh.], also auf 74 (rezip. Ohm) geschätzt.
[2] WALKER, Zeitschr. phys. Chemie 51, 708 (1905).
[3] Extrapoliert vermittels des Wertes der Dissociationswärme 10300.

Digitized by Google

Die Konstante $\frac{k_s k_b}{K_w}$ ist von der Temperatur unabhängig, *und weil sie die Gleichgewichtskonstante der Reaktion Aminosäure* ⇄ *inneres Salz* (bezw, Anhydrid) *darstellt, ist also diese Reaktion mit keiner Wärmetönung verbunden.* Der Hydrolysegrad x des inneren Salzes ergiebt sich nach Gleichung $\left(\frac{1-x}{x}\right)^2 = 129 \,.\, 10^{-5}$ zu $x = 0.964$. Aus den Ziffern von k_s in Tab. 6 bekommt man die Formel:

$$10^5 k_s = 1.06 \left\{1 + (t^0 - 25^0) \,.\, 0.0182\right\}.$$

Die scheinbare Konstante k_0 für $v = 1000$ folgt der analogen Formel:

$$10^5 \,.\, k_0 = 1.02 \left\{1 + 0.0182 \; (t^0 - 25^0)\right\}.$$

Dissociationswärme der o-Aminobenzoësäure als Säure.

Vermittels der Differentialgleichung $\frac{1}{k}\frac{\partial k}{\partial T} = \frac{q}{RT^2}$ ausgerechnet	Vermittels der integrierten Formel (Seite 17) ausgerechnet
bei 15° 3680 cal.	Zwischen 15° und 25° 3470 cal.
» 25° 3220 »	» 25° » 35° 3010 »
» 35° 2910 »	» 35° » 45° 2760
» 45° 2700 »	

Weil das Verhältnis $\frac{k_s \,.\, k_b}{K_w}$ von der Temperatur unabhängig ist, muss also der Temperaturkoëfficient für $\frac{K_w}{k_s}$ denselben Wert wie für k_b haben. Mittels der integrierten Formel bekommt man folgende Ziffern:

Zwischen	Zwischen	Zwischen
15° und 25° q=10490	25° und 35° q=10430	35° und 45° q=10[illegible]
» » 35° q=10470	» » 45° q=10380	
» » 45° q=10420		

Mittel 10400 (± 100) cal.

ALEXEJEFF und WERNER[1] haben die Neutralisationswärme mit NaOH kalorimetrisch zu 10480 cal. bestimmt. Dies ist eine sehr gute Übereinstimmung.

[1] Referat von TAMMANN in Zeitschr. phys. Chemie 5, 92 (1890). Das Original ist mir nicht zugänglich.

Digitized by Google

Bestimmung der Dissociationskonstanten von β-l Asparagin und Azetoxim als Säuren.

Durch Saponifikation von Äthylazetat habe ich den Hydrolysegrad der Baryumsalze bestimmt. Wenn man eine Reaktionsmischung hat, in welcher zu Anfang die Äquivalentnormalität des Baryumhydroxyds gleich a, die des Äthylazetats gleich a—s und z_1 (bezw. z_2) die zur Zeit t_1 (bezw. t_2) gespaltene Menge Äthylazetat ist, so ist (wenn s klein im Vergleich zu a ist) die Reaktionsgeschwindigkeit[1] C

$$C = \frac{1}{t_2 - t_1} \left\{ \frac{1}{a - z_2} - \frac{1}{a - z_1} \right\} \left\{ 1 + \frac{s}{2} \left(\frac{1}{a - z_2} + \frac{1}{a - z_1} \right) \right\}.$$

Wenn man zu Anfang eine Reaktionsmischung von a-norm. Salz und (a—s)-norm. Äthylazetat hat, so ist

$$\frac{dz}{dt} = C\ (a - z)\ y$$

$$\frac{K_w}{k_s}\ (a - z - y) = (z + y)\ y\ ,$$

wo y die Normalität der freien Base ist. C = die Reaktionsgeschwindigkeit für $Ba(OH)_2$ allein. K_w und k_s haben dieselbe Bedeutung wie vorher.

Wenn der Hydrolysegrad klein ist (z. Beispiel bei Asparagin), ist y klein im Vergleich zu z, und man kann also setzen

$$\frac{K_w}{k_s}\ (a - z) = z \cdot y\ ,$$

und auf dieselbe Weise wie vorher bekommt man:

$$a \left(\frac{1}{a - z_2} - \frac{1}{a - z_1} \right) \left(1 + \frac{s}{2} \left[\frac{1}{a - z_2} + \frac{1}{a - z_1} \right] \right) + 2.303 \log \frac{a - z_2 - s}{a - z_1 - s} =$$

$$= C \cdot \frac{K_w}{k_s}\ (t_2 - t_1).$$

Nach dieser Formel habe ich die Konstanten für Asparagin ausgerechnet. Aber wenn der Hydrolysegrad gross ist (z. Beisp. bei Azetoxim), ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, denn y ist hier während des Reaktionsverlaufes der

[1] ARRHENIUS, Zeitschr. phys. Chemie 1, 115 (1887).

Digitized by Google

Konzentration (a—z—s) proportional, wie man aus der Tabelle für Azetoxim bei 22°.7 Kolumne 3 sehen kann. Ich habe in dieser Kolumne die graphisch ermittelten Werte von

$$\frac{1}{C\,(a-z)\,a-s-z)}\cdot\frac{dz}{dt}$$ angegeben. Bei Azetoxim habe ich also nach derselben Formel wie für $Ba(OH)_2$ allein gerechnet.

In den folgenden Tabellen ist die Zeit in Minuten angegeben; in der zweiten Kolumne ist die Summe (a—z) der Äquivalentnormalitäten von freiem $Ba(OH)_2$ (y) und von Baryumsalz (a—z—y) angegeben. Auf der rechten Seite dieser Kolumne stehen die Reaktionskonstanten. In allen Fällen ist a = 0.03382. In den Tabellen für Azetoxim bedeutet C_2 die Reaktionskonstante für das Azetoximsalz, x den Hydrolysegrad.

Ba $(OH)_2$.

Temp. 14°.43. s = 0.00048.

Zeit	a—z	$t_1 = 0$	$t_1 = 3.00$	$t_1 = 7.00$	
0	0.02831	—	—	—	
3.00	2229	—	—	—	
7.00	1745	3.21	—	—	
11.85	1385	3.19	3.17	—	
19.42	1061	3.13	3.11	3.09	Mittel 3.15

Temp. 22°.10. s = 0.00060.

Zeit	a—z	$t_1 = 0$	$t_1 = 3.28$	$t_1 = 6.50$	
0	0.02604	—	—	—	
3.28	1788	—	—	—	
6.50	1384	5.38	—	—	
10.75	1078	5.24	5.15	—	
15.17	0876	5.22	5.15	5.10	Mittel 5.23

Digitized by Google

Temp. 22°.51. s = 0.00072.

Zeit	a—z	$t_1=0$	$t_1=1.20$	$t_1=4.38$	
0	0.02627	—	—	—	
1.20	2233	—	—	—	
4.38	1619	5.60	5.55	—	
10.07	1111	5.40	5.36	5.25	Mittel 5.43

Temp. 27°.98. s = —0.00062.

Zeit	a—z	$t_1=0$	$t_1=3.33$	$t_1=7.17$	
0	0.02243	—	—	—	
3.33	1397	—	—	—	
7.17	973	7.74	—	—	
13.13	659	7.66	7.62	—	
20.92	462	7.56	7.51	7.41	Mittel 7.59

Temp. 34°.78. s = 0.00088.

Zeit	a—z	$t_1=0$	$t_1=3.38$	
0	0.02151	—	—	
3.38	1207	—	—	
6.57	861	11.37	—	
9.72	680	11.22	11.14	
12.97	565	11.05	10.93	Mittel 11.15

Temp. 39°.93. s = 0.00111.

Zeit	a—z	$t_1=0$	$t_1=2.83$	
0	0.01984	—	—	
2.83	1095	—	—	
5.80	756	15.56	—	
8.90	584	15.27	15.12	Mittel 15.30

Digitized by Google

Azetoxim, Baryumsalz. $a = 0.03382$.

Temp. 14°.43. $s = 0.00111$.

Zeit	a—z	$t_1 = 0$	$t_1 = 3.50$	$t_1 = 7.05$	
0	0.03071	—	—	—	
3.50	2631	—	—	—	
7.05	2322	—	—	—	Mittel $C_2 = 1.41$
11.53	2034	1.50	—	—	$C = 3.15$
18.30	1731	1.45	1.41	—	$\frac{C_2}{C} = x = 0.448$
27.38	1456	1.40	1.36	1.34	

Temp. 22°.00. $s = 0.00060$.

Zeit	a—z	$t_1 = 0$	$t_1 = 1.13$	$t_1 = 3.13$	
0	0.02938	—	—	—	
1.13	2695	—	—	—	
3.13	2340	—	—	—	Mittel $C_2 = 2.58$
7.02	1899	2.72	2.71	—	$C = 5.22$
20.38	1195	2.52	2.51	2.47	$\frac{C_2}{C} = x = 0.494$

Temp. 22°.70. $s = 0.00080$.

Zeit	a—z	$\frac{1}{c(a-z)(a-s-z)} \frac{dz}{dt}$	$t_1 = 0$	$t_1 = 3.13$	$t_1 = 6.82$	
0	0.02895	—	—	—	—	
3.13	2289	5.12	—	—	—	
6.82	1868	5.38	2.89	—	—	Mittel $C_2 = 2.72$
12.42	1483	5.00	2.77	2.68	—	$C = 5.45$
20.33	1155	4.84	2.70	2.64	2.60	$\frac{C_2}{C} = x = 0.499$

Digitized by Google

Temp. 28°.07. s = —0.00062.

Zeit	a—z	$t_1=0$	$t_1=3.50$	$t_1=8.58$	
0	0.02358	—	—	—	
3.50	1740	4.17	—	—	Mittel $C_2' = 4.04$
8.58	1266	4.10	4.05	—	$C = 7.61$
16.17	0904	4.02	3.98	3.93	$\frac{C_2}{C} = x = 0.531$

Temp. 34°.85. s = 0.00088.

Zeit	a—z	$t_1=0$	$t_1=1.03$	$t_1=4.27$	
0	0.02503	—	—	—	
1.03	2121	—	—	—	
4.27	1476	6.82	—	—	Mittel $C_2 = 6.46$
10.52	0953	6.54	6.50	—	$C = 11.20$
16.43	0730	6.37	6.32	6.21	$\frac{C_2}{C} = x = 0.577$

Temp. 40°.00. s = 0.00111.

Zeit	a—z	$t_1=0$	$t_1=2.58$	
0	0.02333	—	—	
2.58	1519	—	—	Mittel $C_2 = 9.44$
5.45	1098	9.51	—	$C = 15.36$
8.75	0845	9.42	9.40	$\frac{C_2}{C} = x = 0.615$

β-i-Asparagin, Baryumsalz. a = 0.03382.

Temp. 14°.8. s = 0.00048.

Zeit	a—z	$t_1=0$	$t_1=1293$	
0	0.03240	—	—	Mittel $C \cdot \frac{K_W}{k_S} = 227.10^{-7}$
1293	2692	215.10^{-7}	—	$C = 3.24$
2971	2394	227	238.10^{-7}	$\frac{K_W}{k_S} = 701.10^{-8}$

Digitized by Google

Temp. 28°.12. $s = -0.00062$.

Zeit	a—z	$t_1=0$	$t_1=10$	$t_1=471$
0	0.03287	—	—	—
10	3248	—	—	—
471	2707	552.10^{-7}	—	—
1362	2284	628	555	529
1742	2209	587	629	593

Mittel $C.\frac{K_w}{k_s} = 582.10^{-7}$

$C = 7.64$

$\frac{K_w}{k_s} = 762.10^{-8}$

Temp. 35°.00. $s = 0.00072$.

Zeit	a—z	$t_1=0$	$t_1=13$	$t_1=216$
0	0.03298	—	—	—
13	3212	—	—	—
216	2756	—	—	—
480	2497	1073.10^{-7}	1081	1100
1387	2087	1090	1091	1095

Mittel $C.\frac{K_w}{k_s} = 1090.10^{-7}$

$C = 11.29$

$\frac{K_w}{k_s} = 965.10^{-8}$

Temp. 40°.00. $s = 0.00048$.

Zeit	a—z	$t_1=0$	$t_1=421$
0	0.03237	—	—
421	2387	164.10^{-6}	—
1494	1827	159	157

Mittel $C.\frac{K_w}{k_s} = 159.10^{-6}$

$C = 15.36$

$\frac{K_w}{k_s} = 1035.10^{-8}$

Aus den beobachteten Konstanten für $Ba(OH)_2$ allein bekommt man als Wert für den Exponentialkoëfficienten der ARRHENIUS'schen Temperaturformel die Zahl 5500. In der folgenden Tabelle sind unter der Rubrik »C ber.» die Ziffern angegeben, die man mittels dieser Zahl erhält.

Digitized by Google

0.03382—norm. $\frac{1}{2}$ $Ba(OH)_2$.

Temp.	$C_{beob.}$	$C_{ber.}$
14°.43	3.15	3.17
15 .00	—	3.30
22 .10	5.22	5.22
22 .51	5.43	5.36
25 .00	—	6.26
27 .98	7.59	7.54
34 .78	11.15	11.26
35 .00	—	11.40
39 .93	15.30	15.10
40 .00	—	15.16

Bei der Berechnung der Hydrolysekonstanten bei einer Temperatur (t) habe ich die beobachteten Werte von C für die Temperatur, welche dieser am nächsten ist auf die Temperatur t reduziert. Die Bezeichnungen sind dieselben wie vorher (Seite 15).

Tab. 7.

Azetoxim.

Temp.	x	10^{12} k_s beob.	10^{12} k_s ber.	$\frac{K_w}{k_s}$ beob.	$\frac{K_w}{k_s}$ ber.
14.43	0.448	0.382	0.396	0.01230	0.01207
15.00	—	—	0.405	—	1237
22.00	0.494	0.539	0.532	1634	1652
22.70	0.499	0.553	0.546	1681	1700
25.00	—	—	0.596	—	1863
28.07	0.531	0.689	0.668	2033	2101
34.85	0.577	0.864	0.851	2660	2718
35.00	—	—	0.855	—	2733
40.00	0.615	0.981	1.016	3322	3280

Digitized by Google

Tab. 8.

β-i Asparagin.

Temp.	$10^8 . \frac{K_w}{k_s}$ beob.	$10^8 , \frac{K_w}{k_s}$ ber.	$10^9 . k_s$ beob.	$10^9 . k_s$ ber.
14°.8	701	696	0.69	0.70
15 .00	—	698	—	0.72
25 .00	—	822	—	1.35
28 .12	762	862	1.84	1.63
35 .00	965	959	2.40	2.43
40 .00	1035	1030	3.15	3.22

Auf dieselbe Weise wie vorher habe ich die Dissociations- und Neutralisationswärme berechnet.

	Azetoxim.	Asparagin.
Dissociationswärme	6600 (± 200) cal.	10800 (± 400) cal.
Neutralisatiouswärme	7000 (± 200) cal.	2800 (± 200) cal.

In den Tabellen 7 und 8 sind unter der Rubrik »ber die Ziffern angegeben, die man mittels dieser Zahlen bekomm

Tab. 9.

Azetoxim				β-i Asparagin			
Temp.	$10^{12} . k_b$	10^{12} k_s	$\frac{k_b . k_s}{K_w} . 10^{12}$	Temp	10^{12} k_b	10^9 k_s	$\frac{k_b . k_s}{K_w}$. 1
15°	0.286	0.405	23.7	15	0.68	0.72	99
25	0.648	0.596	34.8	25	1.53	1.35	186
35	1.36	0.855	49.9	35	3.20	2.43	335
40	1.90 [1]	1.016	59.3	40	4.23 [2]	3.22	444

Weil $\frac{k_b}{K_w}$ für Asparagin und Azetoxim konstant ist, ist der Temperaturkoëfficient für $\frac{k_s : k_b}{K_w}$ derselbe wie f k_s. Also ist die Wärmetönung der Reaktion

[1] Extrapoliert vermittels des Wertes für $\frac{k_b}{K_w} = 58.4$.

[2] Extrapoliert vermittels des Wertes für $\frac{k_b}{K_w} = 138$.

Digitized by Google

Amphot. Elektrolyt ⇄ inneres Salz
für Azetoxim 6600 und für Asparagin 10800 cal.

Der Hydrolysegrad x des inneren Salzes ist für

Azetoxim.			Asparagin.		
bei	15°	$x = 0.999995$	bei	15°	$x = 0.99968$
	25	$x = 0.999994$		25	$x = 0.99957$
	35	$x = 0.999993$		35	$x = 0.99942$
	40	$x = 0.999992$		40	$x = 0.99934$

Unter Annahme von μ_∞ für H° + Anion = 376 und für Anion + Kation = 70 bei Asparagin erhält man aus den Ziffern in Tab. 9 $\mu = 0.044$ ($\pm$ 0.001) bei v = 16 und 25°. JOHNSTON[1] hat durch direkte Messung 0.096 gefunden. Bei so schwachen Elektrolyten ist jedoch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit mit grossen Schwierigkeiten verbunden (Vergl. S. 31). WALDEN[2] hatte bei derselben Temperatur und Verdünnung $\mu = 0.58$ gefunden.

Wir sehen dass für Azetoxim k_s und k_b von derselben Grössenordnung sind. Nach HANTZSCH[3] reagieren Lösungen der Oxime Isonitrosoaceton, Äthylisonitrosoaceton und Äthylisatoxim neutral — und sollten also nach HANTZSCH schwache Säuren sein —; doch bilden sie Natriumsalze von geringer Hydrolyse. Wenn aber k_s gleich k_b ist, so ist offenbar die Hydroxyl- und Wasserstoffionkonzentration, dieselbe wie die des Wassers, und die Verbindung hat eine neutrale Reaktion, wie gross auch k_s und k_b sein mögen[4]. *Ein neutral reagierender Elektrolyt kann also Salze von geringer Hydrolyse bilden.*

Für Azetoxim und β-i Asparagin ist $\frac{k_b}{K_w}$ von der Temperatur unabhängig; k_b wächst also mit der Temperatur mit

[1] Zeitschr. phys. Chemie 51, S. 715 (1905).

[2] WALDEN, Zeitschr. phys. Chemie 8, 483 (1891). Siehe: KOHLRAUSCH HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte S. 182.

[3] HANTZSCH, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 210 (1902).

[4] Man kann hier einwenden, dass Azetoxim (als Säure) viel schwächer als die genannten Oximketone (als Säuren) sind, und dass also die letzteren (als Basen) viel stärker als Azetoxim (als Base) sein müssen um die erwähnte Erklärung zulassen. Dass jedoch bei amphoteren Elektrolyten die stärkere Säure zugleich die stärkere Base sein kann geht durch Vergleich von m- und o-Aminobenzoësäure hervor, und es ist nicht nötig anzunehmen, dass k_s gleich k_b ist. Wenn z. B. $k_s = 10^{-9}$ und $k_b = 10^{-12}$, so ist die H°-ionkonz. bei bezw. v = 10, 100, 1000, gleich bezw. $3 . 10^{-6}$, $2.2 . 10^{-6}$, $1.3 . 10^{-6}$.

Digitized by Google

derselben Geschwindigkeit, wie das Ionenprodukt des Wassers. Auch bei o-Aminobenzoësäure wächst k_b sehr stark mit der Temperatur. Es scheint als ob dies — wie EULER[1] vermutet — eine allgemeine Eigenschaft der extrem schwachen Elektrolyte wäre. (Siehe Tab. 10.) WALKER[2] zeigt, dass seine Leitfähigkeitsmessungen einiger schwachen Elektrolyte bei 18° mit den Hydrolysebestimmungen von SHIELDS bei 25° übereinstimmen, und behauptet, dass man dies voraussagen kann, weil »die Dissociationskonstanten der schwachen Kohlenstoffsäuren gewöhnlich kleine Temperaturkoëfficienten haben». Diese Behauptung wird richtig, wenn man das Wort »Dissociationskonstante» gegen das Wort »Verhältnis $\frac{k_s}{K_w}$» $\left(\text{oder Hydrolysekonstante } \frac{K_w}{k_s}\right)$ vertauscht, denn die Hydrolyse ist von dieser Grösse abhängig[3].

Ich habe hier eine Zusammenstellung von Dissociationskonstanten für extrem schwache Elektrolyte aufgestellt. ABEGG[3] hat in einer Tabelle Konstanten für solche Elektrolyte zusammengestellt; diese Tabelle ist aber in mehreren Stellen ungenau, speziell für die amphoteren Elektrolyte, weil man zu dieser Zeit keine Erklärung des Ansteigens der nach der gewöhnlichen Methode berechneten Dissociationskonstanten hatte. Auch JAHN[4], welcher jedoch die Arbeit von WALKER referiert, hat in eine Zusammenstellung die ursprünglichen Ziffern WINKELBLECH's statt den von WALKER umgerechneten angegeben.

Nicht alle Bestimmungen sind hier berücksichtigt. Die Ziffern von LELLMAN[35], SCHENK und KREICHGAUER[36] z. B. habe ich nicht mitgenommen, denn sie scheinen mir allzu unsicher zu sein.

Gegen eine qualitative Hydrolyseschätzung von HANTZSCH[32] will ich hier folgendes einwenden. HANTZSCH sagt: wenn ein Natriumsalz neutral reagiert muss die Hydrolyse klein sein. Er hat die Natriumsalze durch Zusatz von titrierter Natronlauge zu einer abgewogenen Menge Säure dargestellt. Bei einem solchen

[1] EULER, Zeitschr. phys. Chemie 36, 663 (1901).
[2] WALKER, Zeitschr. phys. Chemie 32, 139 (1900).
[3] ABEGG (Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge. Stuttgart 1903) hat S. 37 die Dissociationskonstanten von WALKER als für 25° gültig angegeben, was nicht richtig ist.
[4] JAHN, Grundriss der Elektrochemie II Aufl. S. 251. 1905.

Digitized by Google

Verfahren sind natürlich die Versuchsfehler (wenn man den Zweck in Betracht zieht) sehr gross. Wenn er z. B. die Korrektion für den Luftauftrieb nicht berücksichtigt hat, ist die abgewogene Menge 0.1 % zu gross, oder er hat 0.1 % zu wenig NaOH zugesetzt, und dieser Umstand kann die ausbleibende alkalische Reaktion (Isonitrosophenylmethylpyrazolon, Isonitrosodiketohydrinden, Isonitrosotiohydantoin, Chinonoxim) erklären. Bei Chinonoxim ist z. B. nach den Leitfähigkeitsmessungen von HANTZSCH $k_s = 3.3 \cdot 10^{-7}$. Die OH'-konzentration einer Natriumsalzlösung bei $v = 32$ ist also $10 \cdot 10^{-6}$ mol. Aber wenn die Normalität in Bezug auf Na 0.1 bezw. 0.3 % zu klein ist, so ist die OH'-konzentration $20 \cdot 10^{-6}$ bezw. $0.8 \cdot 10^{-6}$. Eine Konzentration gleich 1.10^{-6} kann nicht mit Lackmus entdeckt werden. HANTZSCH hat zwar bei Dichlorphenolnatrium alkalische Reaktion beobachtet, hier ist aber die Hydrolyse so gross (0.5 % bei $v = 32$), dass ein Fehler der oben erwähnten Art ohne Einfluss ist. Isonitrosodiketohydrinden, stellt einen sehr komplizierten Fall dar (zwei NH-Gruppen), man muss hier mit vier Dissociationskonstanten rechnen. Nur bei Äthylnitrolsäure, welche eine Nitroverbindung ist, muss man bei Salzbildung eine Konstitutionsveränderung annehmen.

Ich habe den Hydrolysebestimmungen durch Katalyse oder Saponifikation den Vorzug gegeben, in zweiter Linie kommen die Bestimmungen mittels der Methode von BREDIG[15]. Leitfähigkeitsmessungen der reinen Elektrolyte (BADER[26], WALDEN[27], TRÜBSBACH[28], HANTZSCH[29 32]) geben zu grosse Werte und sind unrichtig. Die besten Untersuchungen des Leitvermögens schwacher Säuren und Basen sind die WALKERschen[30], und auch diese geben zu grosse Werte.

Alle bisher ausgeführten Leitfähigkeitsbestimmungen über Elektrolyte mit Dissociationskonstanten kleiner als 10^{-8} haben zu unrichtigen Konstanten geführt.

Die Werte für das Ionenprodukt des Wassers, die ich hier benutzt habe, sind dieselben wie vorher.

Temp.	0°	10°	18°	25°	40°	60°
$10^{14} \cdot K_w$	0.12	0.31	0.64	1.11	3.26	11.04

Die meisten Verfassern haben die Zahl $(1.09^2 = 1.19)$, welche KOHLRAUSCH und HEYDWEILLER als für 26° gültig angegeben haben, als Wert von $K_w \cdot 10^{14}$ bei 25° angewandt.

Digitized by Google

Tab. 10.

Säuren.

	10°	18°	25°	40°	Dissociationswärme
Dimethylpyron [19]		—	$0.80 \cdot 10^{-14}$	—	—
Saccharose [12]	$0.7 \cdot 10^{-13}$	$1.14 \cdot 10^{-13}$	$1.85 \cdot 10^{-13}$	$4.3 \cdot 10^{-13}$	10900
Dextrose [12]	$2.4 \cdot 10^{-13}$	$3.6 \cdot 10^{-13}$	$5.1 \cdot 10^{-13}$	$9.8 \cdot 10^{-13}$	8300
Azetoxim [14]	—	$4.6 \cdot 10^{-13}$	$6.0 \cdot 10^{-13}$	$10.2 \cdot 10^{-13}$	6600
Lävulose [12]	$4.6 \cdot 10^{-13}$	$6.6 \cdot 10^{-13}$	$8.8 \cdot 10^{-13}$	$14.9 \cdot 10^{-13}$	6900
Phenol [30,40]	—	$1.3 \cdot 10^{-10}$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	—	—
Sarkosin [18]		—	$1.2 \cdot 10^{-10}$		—
Leucin [13]			$1.8 \cdot 10^{-10}$	—	—
Glykokoll [13]			$1.8 \cdot 10^{-10}$	—	—
Alanin [13]	—		$1.9 \cdot 10^{-10}$	—	—
Äthylisonitrosoaceton [11,42]		—	$3.1 \cdot 10^{-10}$	—	—
p Chlorphenol [10]	—		$4.1 \cdot 10^{-10}$	—	—
Cyanwasserstoff [12,47]	$2.8 \cdot 10^{-10}$	$4.7 \cdot 10^{-10}$	$7.2 \cdot 10^{-10}$	$15.7 \cdot 10^{-10}$	10100
o-Chlorphenol [10]		—	$7.7 \cdot 10^{-10}$	—	—
β-i Asparagin [14]		$0.88 \cdot 10^{-9}$	$1.35 \cdot 10^{-9}$	$3.22 \cdot 10^{-9}$	10800
Taurin [18]		—	$1.4 \cdot 10^{-9}$	—	—
Borsäure [30,32,43]	—	$1.7 \cdot 10^{-9}$	$2.3 \cdot 10^{-9}$	—	—
Isonitrosoaceton [11,42]	—		$2.7 \cdot 10^{-9}$	—	
p-Cyanphenol [10]	—		$1.3 \cdot 10^{-8}$	—	—
2—4—Dichlorphenol [10]			$1.3 \cdot 10^{-8}$	—	—
2—4—6 Trichlorphenol [10]			$2.6 \cdot 10^{-8}$		—
Isatoxim [11,42]			$2.8 \cdot 10^{-8}$	—	—
Äthylisatoxim [11,42]		—	$2.8 \cdot 10^{-8}$	—	—
p-Nitrophenol [10]	—		$4.4 \cdot 10^{-8}$	—	—
Schwefelwasserstoff [30]		$5.7 \cdot 10^{-8}$	—		
Kohlensäure [30,43]		$3.04 \cdot 10^{-7}$	—		
Kakodylsäure [33,44]		—	$6.4 \cdot 10^{-7}$		

Digitized by Google

Basen.

	0°	25°	40°	60°	Dissociationswärme	Neutralisationswärme [49]
guanidin [5]	—	—	22 . 10^{-15}	—	—	—
harnstoff [1, 9]	—	1.1 . 10^{-15}	—	95 . 10^{-15}	10^4	0
pionitril [1, 5, 8]	—	1.8 . 10^{-15}	28 . 10^{-15}	95 . 10^{-15}	10^4	0
amid [1, 5, 6]	—	3.1 . 10^{-15}	33 . 10^{-15}	410 . 10^{-15}	10^4	0
ranilin [25]	—	1.5 . 10^{-14}	—	—	—	—
stoff [23, 4, 5, 8]	0.67 . 10^{-14}	1.5 . 10^{-14}	3.8 . 10^{-14}	31 . 10^{-14}	12000	—
in [5]	—	—	4.1 . 10^{-14}	—	—	—
nilid [5]	—	—	4.4 . 10^{-14}	—	—	—
hin [5]	—	—	4.8 . 10^{-14}	—	—	—
thylpyron [22, 19, 5] . .	0.3 . 10^{-14}	2 . 10^{-14}	6.6 . 10^{-14}	—	10000	—
romin [5]	—	—	1.65 . 10^{-13}	—	—	—
thyltetin [2, 47]	—	1.9 . 10^{-13}	—	—	—	—
thyl-α-propionylte- [2, 47]	—	2.1 . 10^{-13}	—	—	—	—
inocaffein [5] . . .	—	—	4.9 . 10^{-13}	—	—	—
yltetin [16, 47] . . .	—	5 . 10^{-13}	—	—	—	—
dylsäure [20]	4 . 10^{-14}	3.6 . 10^{-13}	—	—	14000	0
rim [7, 48]	—	6.5 . 10^{-13}	19.0 . 10^{-13}	—	14000	0
n [19, 46]	—	7.0 . 10^{-13}	—	—	—	—
ydantoin [1]	—	9.5 . 10^{-13}	—	—	—	—
ranilin [25]	—	1.2 . 10^{-12}	—	—	—	—
aginsäure [3] . . .	—	1.20 . 10^{-12}	—	—	—	—
inobenzoësäure [7] .	—	1.37 . 10^{-12}	3.15 . 10^{-12}	—	10300	3410
semikarbazon [5] .	—	—	3·29 . 10^{-12}	—	—	—
sparagin [7, 8, 45] . . .	—	1.53 . 10^{-12}	4.23 . 10^{-12}	19.0 . 10^{-12}	14000	0
in [15]	—	1.7 . 10^{-12}	—	—	—	—
n [3]	—	2.33 . 10^{-12}		—	—	—
inobenzoësäure [3] .	—	2.33 . 10^{-12}	—	—	—	—
koll [3, 8]	—	2.66 . 10^{-12}	—	28 . 10^{-12}	13000	0
ol [1]	—	3.3 . 10^{-12}	—	—	—	—
in [5]	—		8.35 . 10^{-12}	—	—	—
ranilin [25]	—	4 . 10^{-12}	—	—	—	—
n [3]	—	5.14 . 10^{-12}	—	—	—	—
azobenzol [39] . . .	—	8.9 . 10^{-12}	—	—	—	—
thyl-β-propionyl- [2, 47]	—	1.2 . 10^{-11}	—	—	—	—

Digitized by Google

	0°	25°	40°	60°	Dissociationswärme	Neu- lisati- wärm
Creatin [5]	—	—	$1.87 \cdot 10^{-11}$	—	—	—
Glykocyamin [5]	—	—	$2.40 \cdot 10^{-11}$	—	—	—
Semikarbazid [5]	—	—	$2.70 \cdot 10^{-11}$	—	—	—
m-Aminobenzoësäure [3] . .	—	$1.22 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	—
Azetoguanamin [5]	—	—	$3.06 \cdot 10^{-11}$	—	—	—
Creatinin [5]	—	—	$3.69 \cdot 10^{-11}$	—	—	—
α-Naphtylamin [39]	—	$9.3 \cdot 10^{-11}$	—	—		—
p-Bromanilin [39]	—	$1.0 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—
p-Chloranilin [39]	—	$1.3 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—
p-Nitrosomethylanilin [39]	—	$1.5 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—
p-Nitrosodimethylanilin [39]	—	$1.8 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—
β-Naphtylamin [39]	—	$1.9 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—
Diäthylselenetin [16, 47] . . .	—	$3 \cdot 10^{-10}$	—	—	-	—
o-Phenylendiamin [39] . . .	—	$3.1 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—
o-Toluidin [15, 8]	—	$3.2 \cdot 10^{-10}$	—	$10.9 \cdot 10^{-10}$	6900	61[illegible]
Anilin [15, 6, 8]	—	$4.6 \cdot 10^{-10}$	$8.1 \cdot 10^{-10}$	$17.1 \cdot 10^{-10}$	7400	56[illegible]
m-Toluidin [15]	—	$6.1 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—
Phenylhydrazin [6]	—	—	$1.6 \cdot 10^{-9}$	—	—	—
p-Anisidin [39]	—	$1.4 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—
p-Toluidin [15, 8]	—	$1.4 \cdot 10^{-9}$	—	$3.61 \cdot 10^{-9}$	5600	70[illegible]
ψ-Cumidin [25]	—	$1.7 \cdot 10^{-9}$	—	—	—	—
Chinolin [8]	—	—	—	$7.4 \cdot 10^{-9}$	—	—
Monomethylanilin [8] . . .	—	—	—	$7.4 \cdot 10^{-9}$	—	—
Pyridin [8]	—	—	—	$8.5 \cdot 10^{-9}$	—	—

Amphotere Elektrolyte, für welche die Base (k_b) und die Säuredissociationskonstante (k_s) zugleich bekannt sind.

Temp. 25°.

	k_s	k_b
Dimethylpyron	$0.80 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-14}$
Azetoxim	$6.0 \cdot 10^{-13}$	$6.5 \cdot 10^{-13}$
Sarkosin	$1.2 \cdot 10^{-10}$	$1.7 \cdot 10^{-12}$
Leucin	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$2.3 \cdot 10^{-12}$
Glykokoll	$1.8 \cdot 10^{-10}$	$2.7 \cdot 10^{-12}$

Digitized by Google

	k_s	k_b
Alanin	$1.9 \cdot 10^{-10}$	$5.1 \cdot 10^{-12}$
β-i-Asparagin	$1.35 \cdot 10^{-9}$	$1.53 \cdot 10^{-12}$
Kakodylsäure	$6.4 \cdot 10^{-7}$	$3.6 \cdot 10^{-13}$
o-Aminobenzoësäure . .	$1.06 \cdot 10^{-5}$	$1.37 \cdot 10^{-12}$
p- » [50] . .	$1.21 \cdot 10^{-5}$	$2.33 \cdot 10^{-12}$
m- » [50] . .	$1.63 \cdot 10^{-5}$	$1.22 \cdot 10^{-11}$
Asparaginsäure [51]	$15 \cdot 10^{-5}$	$1.20 \cdot 10^{-12}$

Anmerkungen zu Tab. 10.

Die Dissociationskonstanten wurden mittels folgender Methoden ermittelt.

A. Bestimmung des Hydrolysegrades der Chloride durch Katalyse von Methyl- oder Äthylazetat.

[1] WALKER, Zeitschr. phys. Chemie 4, 319 (1889). Temp. 25°.

[2] CARRARA und ROSSI, Rendic. d. R. Acad. d. Lincei. Ser. 5. Vol. VI, S. 219 (1897). Temp. 25°.

[3] WINKELBLECH, Zeitschr. phys. Chemie 36, 546 (1901). Temp. 25°.

[4] WALKER, Journ. chem. Soc. 1903 p. 484. Mehrere Temp.

[5] WOOD, Ibid. 1903 p. 576. Temp. 40°.2. In Tab. auf 40° reduz.

[6] ALLEN, Journ. Amer. Chem. Soc. 25, 421 (1903). Temp. 40°.

[7] LUNDÉN, Diese Abhandlung. Mehrere Temp.

B. Bestimmung des Hydrolysegrades der Chloride durch Katalyse von Rohrzucker.

[8] WALKER und ASTON, Journ. Chem. Soc. 1895 p. 576. Temp. 60°.

Diese Methoden sind die zuverlässigsten. Im allgemeinen ist der Fehler im Hydrolysegrad 1—2 %. Die Fehler in den Konstanten sind also um so grösser, je grösser der Hydrolysegrad ist; wenn dieser bezw. 0.1, 0.25 und 0.9 beträgt, so ist — wenn man einen Fehler von 1 % im Hydrolysegrad annimmt — der Fehler in den Konstanten bezw. 0.9, 4.4 und 11.6 %. (Siehe WOOD, Anm. 5.) Die Messungen von CARRARA

Digitized by Google

und ROSSI sind wahrscheinlich nicht so gut, denn diese Forscher scheinen die Temperatur nicht genau konstant gehalten zu haben.

C. Bestimmung des Hydrolysegrades der Alkalisalze durch Saponifikation von Methyl- oder Äthylazetat.

[9] SHIELDS, Zeitschr. phys. Chemie 12, 167 (1893). Temp. 24°.2.

[10] HANTZSCH, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3066 (1899). Temp. 25°.

[11] HANTZSCH, Ibid. 35, 210 (1902). Temp. 25°.

[12] MADSEN, Zeitschr. phys. Chemie 36, 290 (1901). Mehrere Temp.

[13] WINKELBLECH, Ibid. loc. cit. Anm. 3. Temp. 25°.

[14] LUNDÉN, Diese Abhandlung. Mehrere Temp.

Diese Methode ist die zuverlässigste für Bestimmung der Konstanten von Säuren. Der Fehler in den Konstanten ist im allgemeinen 3—5 %. Die Bestimmungen von HANTZSCH über Oximketone (Anm. 11) sind jedoch mit grösseren Fehlern behaftet. Siehe Anm. 41.

D. Bestimmung des Hydrolysegrades durch Ermitteln der Leitfähigkeit der Salze. BREDIGS Methode.

[15] BREDIG, Zeitschr. phys. Chemie 13, 322 (1894). Temp. 25°.

[16] CARRARA und ROSSI, loc. cit. p. 208. Temp. 25°.

[17] LÖWENHERZ, Zeitschr. phys. Chemie 25, 285 (1898). Neue Berechnung der Ziffern BREDIGS.

[18] WINKELBLECH, loc. cit. Temp. 25°.

[19] WALDEN, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 4197 (1901). Temp. 25°.

[20] ZAWIDSKY, Ibid. 36, 3325 (1903); 37, 153 (1904). Temp. 0° und 25°.

[21] ZAWIDSKY, Ibid. 37, 2289 (1904). Temp. 25°.

Wenn man diese Methode anwendet, muss man mit grosser Genauigkeit arbeiten, um nicht — wie die meisten Verf., speziell CARRARA-ROSSI und WINKELBLECH — zu grosse Werte zu bekommen.

E. Die kryoscopische Methode.

[22] WALDEN, loc. cit. Anm. 19.

[23] ZAWIDSKY, Ber. d. d. chem. Ges. 37, 2289 (1904).

[24] GOLDSCHMIDT und GIRARD, Ibid. 29, 1224 (1896).

Digitized by Google

Hier hat man keine methodischen Fehler, aber aus rein praktischen Gründen bekommt man nicht genaue Resultate.

F. Die Löslichkeitsmethode von Löwenherz.

[25] Löwenherz, loc. cit. Temp. 25°.

Diese Methode scheint zu grosse Werte zu geben.

G. Bestimmung der Leitfähigkeit der Basen und Säuren.

[26] Bader, Zeitschr. phys. Chemie **6**, 289 (1890). Temp. 25°.

[27] Walden, Ibid. **8**, 433 (1891). Temp. 25°.

[28] Trübsbach, Ibid. **16**, 708 (1895). Temp. 25°.

[29] Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3066 (1899). Mehrere Temp.

[30] Walker, Zeitschr. phys. Chemie **32**, 137 (1900). Temp. 18°.

[31] Winkelblech, Ibid. loc. cit. Temp. 25°.

[32] Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 210 (1902). Temp. 25°.

[33] Johnston, Ibid. **37**, 3625 (1904). Temp. 25°.

[34] Lundén, Diese Abhandlung. Mehrere Temp.

Betreffs dieser Methode siehe Seite 31.

H. Die kolorimetrische Methode.

[35] Lellmann, Lieb. Ann. **260**, **263**, **274**.

Walker und Aston (Anm. 8) haben die Anmerkung gemacht, dass die Reihenfolge der Konstanten nach Lellmann mit derjenigen dieser Verf. nicht übereinstimmt. Dies kann darauf beruhen, dass die Messungen bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt sind. Bei 15° ist o-Aminobenzoësäure stärker als β-i Asparagin, bei 25° ist das umgekehrte der Fall. Jedoch sind die Ziffern von Lellmann unsicher.

I. Bestimmung des optischen Drehungsvermögens der Salze.

[36] Schenk und Kreichgauer, Sitz.-ber. d. Gesell. zur Beförderung der gesammten Naturw. zu Marburg 1899. III.

K. Birotation der Zuckerarten.

[37] Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4185 (1901).

[38] Zawidsky, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2289 (1904).

L. Vertheilung des Salzes zwischen zwei Lösungsmitteln.

[39] Farmer, Journ. chem. Soc. **1901**, 863; Ibid. **1904**, 1713. Temp. 25°.

Farmer hat die Dissociationskonstanten einiger Anilinderivate vermittels Vertheilungsversuchen zwischen Benzol und

Digitized by Google

Wasser bestimmt. In einigen Fällen [Anilin (4.9 . 10^{-10}), m-Nitroanilin (3.7 . 10^{-12}), o-Aminobenzoësäure (1.31 . 10^{-12})] herrscht gute Übereinstimmung mit den Ziffern der anderen Verfasser, in anderen [o—(6.8 . 10^{-11}), m—(2.8 . 10^{-10}), p-Toluidin (1.0 . 10^{-9}), p-Nitroanilin (1.2 . 10^{-13})] schlechte. Die hier angegebenen Ziffern sind die von FARMER ermittelten. Betreffs der übrigen von FARMER untersuchten Anilinderivater, liegen keine andere Bestimmungen vor.

40 Nach HANTZSCH (Anm. 10) ist für 25° $k_s = 1.3 . 10^{-10}$ und nach SHIELDS (Anm. 9) für 24°.1 $k_s = 1.1 . 10^{-10}$. Der Wert von WALKER ist also zu gross.

41 Nach SHIELDS (Anm. 9) ist für 24°.1 $k_s = 8—9 . 10^{-10}$, wenn man die Bestimmung, wo die Normalität gleich 0.947 war, vernachlässigt. WALKER hat bei 18° k_s = 13 . 10^{-10} gefunden, also einen zu grossen Wert.

42 Diese Stoffe gehören zu den Pseudosäuren von HANTZSCH. Die angegebenen Konstanten sind aus den Saponifikationsversuchen ausgerechnet, sie sind also für die Verbindungen, von welchen die Salze sich herleiten, gültig. Weil die Lösungen der Natriumsalze von Isonitrosoaceton und Äthylisonitrosoaceton gefärbt und Titrierungen also schwierig sind, und weil bei Isatoxim der Versuch nur eine relativ kurze Zeit dauern konnte, sind die Versuchsfehler relativ gross. Die Grössenordnung der Konstanten ist jedenfalls sichergestellt.

43 Als einbasische Säure.

44 Durch Saponifikation von Äthylazetat durch Natriumkakodylat hat WIEGNER [Ber. d. d. chem. Ges. 37, 1076 (1904)] bei 25° $k_s = 4.8 . 10^{-7}$ gefunden. Dieser Wert ist wahrscheinlich unrichtig.

45 Nach meinen Bestimmungen bekommt man mittels Extrapolation k_b = 15.3 bei 60°.

46 Nach CARRARA und ROSSI (Anm. 2) ist für 25° k_b = 6.2 . 10^{-13}.

47 Mittels der BREDIG'schen Methode haben die Verf. folgende Ziffern bekommen: Dimethyltetin 3.5 . 10^{-13}, Diäthyl-α-propionyltetin 4 . 10^{-13}, Dimethyl-β-propionyltetin 2,5 . 10^{-11}; also erheblich höhere Werte als mittels der Esterkatalyse. Also sind sehr wahrscheinlich die Werte für Diäthyltetin und Diäthylselenetin zu gross.

Digitized by Google

48 Nach WOOD (Anm. 5) ist bei 40° $k_b = 18.1 . 10^{-13}$.

49 LUGININ (loc. cit. Seite 17) hat durch kalorimetrische Messungen folgenden Ziffern erhalten: Glykokoll (als Base) 980; Anilin 7440; p-Toluidin 8240 cal. Nach BERTHELOT ist die Neutralisationswärme für HCN 2960 gr. cal. und nach THOMSEN (Th. U. III, 446) 2770 cal. Leider haben viele Thermochemiker in ihren Arbeiten weder Temperatur noch Verdünnung angegeben, eine Kontrolle ist also in den meisten Fällen unmöglich.

50 Nach den Berechnungen von WALKER, Zeitschr. phys. Chemie 51, 709 (1905). Für o-Aminobenzoësäure hat er $k_s = 1.04 . 10^{-5}$ und $\frac{k_b}{K_w} = 112$ angenommen. Der Wert von $\frac{k_b}{K_w}$ ist nach WINKELBLECH, welcher für diese Säure zwei von einander stark abweichende Ziffern erhalten hat. (Siehe Seite 16). Nach den von WALKER und mir benutzten Ziffern erhält man folgende Werte für die scheinbare Konstante k_0 (Temp. 25°).

v	100	200	500	1000	μ_∞ für (Anion Kation)
Nach Walker k_0 ber.	0.71	0.80	0.92	0.97	74
» mir » »	0.69	0.80	0.92	0.98	70

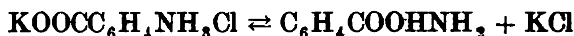
51 Mittels der angegebenen Ziffern erhält man die scheinbare Konstante k_0 ber. Die von WINKELBLECH beobachteten Konstanten sind mit k_0 beob. bezeichnet. μ_∞ für (H° + Anion) = 376; μ_∞ für (Anion + Kation) = 62.

v	32	64	128	256	512	1024
k_0 beob. . .	6.9	8.0	9.2	10	12	12
k_0 ber. . .	6.1	8.5	10	11	12	13

Digitized by Google

Löslichkeit von o-Aminobenzoësäure in Salzlösungen.

Es ist denkbar, dass ein amphoterer Elektrolyt mit Metallsalzen Salze vom Typus $KOOCC_6H_4NH_3Cl$ bildet. In solchem Falle sollte ein Gleichgewicht



$$KOOCC_6H_4NH_3Cl \rightleftarrows C_6H_4COOHNH_2 + KCl$$

eintreten. Also sollte, wenn l_s bezw. l_w die Löslichkeit der Säure in Salzlösung bezw. in Wasser, n = die Konzentration der Salzlösung und k eine Konstante ist

$$k\,(l_s - l_w) = l_w\, n.$$

Die relative Löslichkeitserhöhung $\frac{l_s - l_w}{l_w}$ sollte also der Salzkonzentration proportional sein. Wie man aus der Figur sehen kann, gilt dies nur für $Ba(NO_3)_2$. Die Vorgänge sind also mehr kompliziert, und man muss die sog. aussalzende Wirkung in Betracht ziehen.

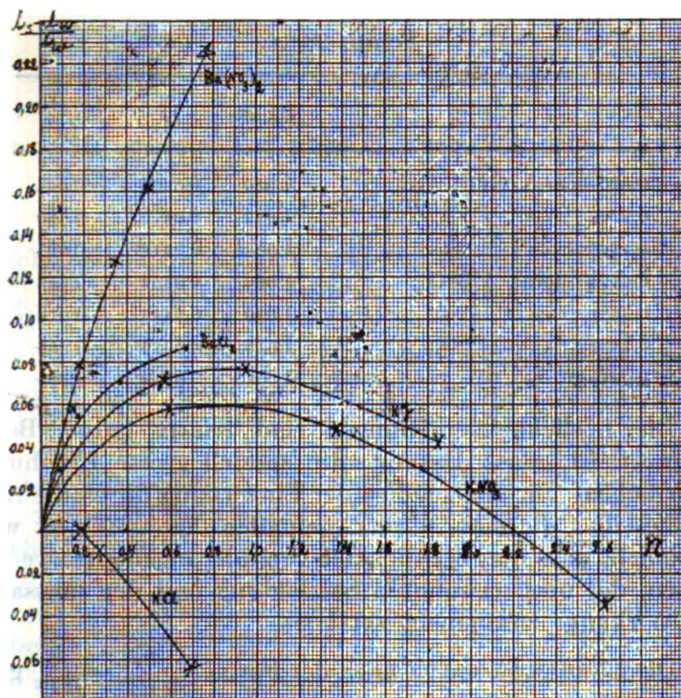
Die Löslichkeitsbestimmungen wurden in derselben Art, welche VAN'T HOFF bei seinen Untersuchungen der Stassfurtersalze angewandt hat, ausgeführt. Die Konzentration der Aminosäure wurde durch Titrierung mit $Ba\,(OH)_2$ bestimmt, die Haloide massanalytisch. Die Konzentration von KNO_3 wurde durch Verdunstung unter Abziehen der zurückbleibenden Menge Aminosäure — durch Titrierung ermittelt — bestimmt. Die Löslichkeit in Salzlösungen wurde mit gleichzeitig ausgeführten Bestimmungen für Aminosäure allein ermittelt, und aus dem Verhältnis zwischen den beiden Ablesungen der Bürette wurde das Verhältnis $\frac{l_s - l_w}{l_w}$ ausgerechnet.

Tab. 11.

Löslichkeit der o-Aminobenzoësäure in Wasser.

Temp.	25°	26°.1	28°.1	34°.9	35°.0	39°.8
Normalität beob. $\left(\frac{\text{g—mol.}}{\text{lit.}}\right)$	0.0378	0.0394	0.0416	0.0534	0.0543	0.0647
» »	0.0380	—	0.0416	—	–	0.0650
» ber.	0.0380	—	0.0423	0.0543	0.0545	0.0644
Dichte bezog. auf Wasser von 4°	0.999	—	-	0.998	0.997	0.997

Digitized by Google



Löslichkeit in Salzlösungen.

Temp. 25°.

	Dichte	l_s	$\frac{l_s - l_w}{l_w}$
0.768—norm. ½ $Ba(NO_3)_2$ . . .	1.080	0.0463	+0.222
0.767 » » . . .	1.081	0.0465	+0.227
0.507 » » . . .	1.052	0.0440	+0.161
0.3427 » » . . .	1,037	0.0427	+0.127
0.1780 » » . . .	1.018	0.0405	+0.079
0.1545 » » . . .	1.015	0.0401	+0.058
2.633—norm. KNO_3	1.155	0.0366	—0.034
1.372 » »	1.083	0 0397	+0.048
0.598 » »	1.033	0.0401	+0.058
1.853—norm. KJ	1.221	0.0395	+0.042
0.946 » »	1.114	0.0408	+0.076
0.560 » »	1.068	0.0406	+0.071

Digitized by Google

Temp. 28°.1.

	Dichte	l_s	$\frac{l_s - l_w}{l_w}$
0.690—norm. KCl	1.030	0.0395	—0.064
0.2768 » »	1.012	0.0412	-0.009
0.1862 » »	1.0085	0.0418	+0.005
0.6674—norm. ½ $BaCl_2$	1.060	0.0452	+0.086
0.3631 » »	1.030	0.0445	+0.070
0.1631 » »	1.015	0.0439	+0.055
0.0919 » »	1.0085	0.0428	+0.029

Die Löslichkeitserhöhungen sind relativ gross. Bemerkenswert ist, dass Baryumsalze speziell grosse Erhöhungen verursachen. Die Reihenfolge der Einwirkung durch die Anion ist dieselbe, die man vorher gefunden hat[1]. Es ist wahrscheinlich, dass diese Löslichkeitsveränderungen aus zwei Einflüssen, der oben erwähnten Salzbildung und der »aussalzenden Wirkung» zusammengesetzt ist.

Die Lösungswärme ist nach der Formel $\frac{1}{k}\frac{\partial k}{\partial T} = \frac{q}{RT^2}$ gleich — 6600 (± 150) cal. In Tab. 11 sind die Ziffern, die man mittels dieser Zahl bekommt, unter den Rubrik »ber. »angegeben. Alexejeff und Werner (loc. cit.) haben die Lösungswärme zu 4340 cal. bestimmt. Dass man hier keine Übereinstimmung bekommt, kann darauf beruhen, dass die thermo-chemische Zahl eine Differenz zwischen den kalorimetrisch ermittelten Werten der Neutralisationswärme für die gelöste und für die feste Substanz ist und dadurch unsicher ist.

[1] Siehe Litter. Angab. in der Arbeit von Hoffman und Langbeck, Zeitschr. phys. Chemie 51, 385 (1905).

Digitized by Google

Zusammenfassung.

Ich habe die Dissociationskonstante für o-Aminobenzoësäure, β-i Asparagin und Azetoxim als Säuren und Basen vermittels Katalyse und Saponifikation von Äthylazetat — die Säuredissociationskonstante für o-Aminobenzoësäure mittels der Leitfähigkeit — bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Dissociationskonstanten wachsen stark mit der Temperatur. Die bisher untersuchten schwachen Elektrolyte zeigen dieselbe Eigenschaft — wie man aus der Zusammenstellung Seite 32 sehen kann —, obwohl keine Parallellität zwischen der Grösse der Dissociationskonstante und die Dissociationswärme existiert. Es ist also unrichtig von *abnorm* grossen und mit wachsender Temperatur wachsenden Temperaturkoëfficienten der Pseudosäuren zu sprechen (Hantzsch), denn die von Hantzsch untersuchten Verbindungen sind schwache Elektrolyte.

Mittels der Walker'schen Theorie der amphoteren Elektrolyte kann man nicht die gleichzeitige Existenz von geringer Hydrolyse und geringem Leitvermögen erklären, denn die Verminderung der Leitfähigkeit einer Verbindung durch Verminderung der Wasserstoff — bezw. Hydroxylionkonzentration wird (unter den von Walker gemachten Voraussetzungen über Anhydridbildung, siehe Seite 3) durch die zusammengesetzten Anionen und Kationen kompensiert[1]. Anderseits wird eine Erklärung durch eine Umlagerung (Hantzsch, Kauffmann) nicht möglich, wenn man annimmt, dass die Verbindung eine gewöhnliche, einfache Säure bezw. Base ist. Sie muss entweder ein amphoterer Elektrolyt sein oder eine Base bezw. Säure (oder auch ein Nichtelektrolyt), die durch Zusatz von NaOH bezw. HCl Salze bildet, die von einer konstitutiv verschiedenen Verbindung abstammen. Das letzte ist mit den aliphatischen Nitroverbindungen der Fall, das erste mit den Oximketonen, denn hier liegen keine Anomalien vor, die eine Umlagerungshypothese nötig machen.

[1] Walker, Zeitschr. phys. Chemie **49**, 89 (1904).

Digitized by Google

Ich habe die Löslichkeit von o-Aminobenzoësäure in $Ba(NO_3)_2$-, $BaCl_2$-, KJ-, KNO_3- und KCl-Lösungen untersucht. Es ist wahrscheinlich, dass hier eine gleichzeitige Neutralisation der beiden Gruppen der amphoteren Elektrolyten stattfindet. Die Kurven, die man bekommt, wenn man die Salznormalität als Abscisse und die relative Löslichkeitserhöhung als Ordinate nimmt, haben einen Maximipunkt, der bei um so kleinerer Konzentration liegt, je kleiner die Löslichkeitserhöhung ist. HOFFMANN und LANGBECK (loc. cit.) haben solche Maximipunkte bei Salicylsäure und o-Nitrobenzoësäure beobachtet. Es existiert Parallellität zwischen diesen Löslichkeitsveränderungen und der Neutralsalzwirkung bei Katalyse und Saponifikation von Äthylazetat. Das folgende Schema zeigt die Wirkungen von den Anionen Cl, NO_3 und J.

Die Löslichkeit wird		Die Reaktionsgeschwindigkeit bei Katalyse wird		bei Saponifikation[1] wird	
durch Cl′	stark vermindert	durch Cl′	stark erhöht	durch Cl′	schwach erhöht
» NO'_3	weniger vermindert	» NO'_3	weniger erhöht	» NO'_3	schwach vermindert
» J′	noch weniger vermindert			» J′	stark vermindert

Stockholms Högskola. Physikalisches Institut. Juli 1905.

[1] EULER, Zeitschr. phys. Chemie 32, 357 (1900).

Tryckt den 30 december 1905.

Uppsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
Band 2. N:o 12.

Undersökningar rörande svenska granbarkers halt af garfämne och variationer däri på grund af olika växtort och ålder.

Af

PETER KLASON och TORSTEN EDLUND.

Meddelad den 13 september 1905.

Under benämningen garfämnen förstår man sådana kroppar, som hafva egenskapen *att vid inverkan på rå hud öfverföra den till läder*.

Denna egenskap besitter en hel del, såväl mineraliska som organiska ämnen. De, som fått största användningen för tekniskt ändamål, härstamma ur växtriket. Man kallade dessa senare förr garfsyror, men menar nu med garfsyra endast det s. k. tanninet, som emellertid är odugligt till garfning. Alla kroppar med verkligen garfvande egenskaper sammanfattas vanligen under benämningen garfämnen. Viktigaste rollen bland dessa spela, som nämndt, de af vegetabilisk härkomst, men ha äfven de mineraliska, däribland flere kromoxidsalter äfvensom aluminiumsulfat, fått användning vid tillverkningen af krom- och mineralgarfvadt läder. Vid den s. k. hvitgarfningen användas ämnen af rent animalisk natur såsom äggula och tran. Äfven förekomma kombinationer af dessa garfningsarter.

De vegetabiliska garfämnena förekomma i större eller mindre mängder i såväl växternas vedsubstans som i bark,

Digitized by Google

barr, blad och frukter. Deras tekniskt viktigaste förekomst i vårt land är i ekens och granens bark.

Sedan ekbarken, hvilken i äldre tider utgjorde det förnämsta garfmaterialet, numera på grund af ekskogarnes minskning och industriens tillväxt åtminstone i vårt land ej skulle kunna lämna tillräckligt råmaterial åt garfverierna och läderfabrikerna samt äfven af samma orsak blifvit allt dyrare, har granbarken börjat användas i allt större utsträckning. Detsamma är i allmänhet äfven fallet i Europas öfriga granbevuxna länder, så att granbarken för närvarande utgör det i största omfattning i Europa använda inhemska garfmaterialet. Det utländska garfmaterial, som användes i största utsträckning är det från Argentina och Brasilien importerade quebrachoträet.

Med afseende på granbarksgarfämnets kvalitativa lämplighet för läderberedning och därpå beroende värde som garfmaterial står det föga efter ekbarkens och fullt i jämngodhet med eller öfverträffar till och med quebrachoträets kvalitativa egenskaper[1]. Då vidare granbarkens garfämne till priset ställer sig blott hälften så dyrt som för närvarande ekbarkens och 10—30 % billigare än quebrachoträets, är granbarken det garfmaterial, som för läderfabrikationen ställer sig afgjort fördelaktigast att i största utsträckning användas.

Priserna på garfämnet ur de nämnda materialierna äro för närvarande pr kg.:

granbarkens garfämne	30—40	öre
ekbarkens »	75—80	»
quebrachoträets »	45—50	»

Då vårt land är så synnerligen rikt på granskog och i denna finnes en tillgång på garfämne långt öfver landets eget behof och då vidare granbarken är billigaste råmaterialet för framställande af garfämnesextrakt, i hvilken form garfämnet för närvarande har stor användning i ofvanläders-

---

[1] Se W. EITNERS (i Wien) uppsatser i Gerber-Courier 1899—1900.

Digitized by Google

fabrikationen och i tillverkningen af tunnare bottenläder (s. k. koläder) och äfven skulle kunna användas i ännu större utsträckning, finnes i våra svenska granskogars bark ett råmaterial för en för vårt land ny och sannolikt mycket lönande fabrikation, nämligen tillverkning af granbarksextrakt, som helt naturligt kunde ansluta sig till vår stora trämasseindustri, hvars råmaterial just är afbarkad gran.

Men oafsedt för denna fabrikation, som äfven kunde gifva anledning till lönande export, har granbarken, sådan den är, tillräckligt stor betydelse för vår läderindustri för att vara värd att närmare uppmärksammas.

Några systematiska undersökningar öfver storleken af granbarkens garfämneshalt ha ej tills nu blifvit utförda i Sverige. Visserligen ha en del granbarksprofver under årens lopp blifvit undersökta, särskildt vid Kemisk Tekniska Byrån i Stockholm, men då först för ett par år tillbaka en tillförlitlig analysmetod blifvit utarbetad, äro de värden, som tidigare erhållits behäftade med stora fel. Så angifves t. ex. i äldre arbeten granbarken hålla i medeltal 6 % garfämne, då den åter på senare åren befunnits hålla 11—12 %.

Professor A. W. Cronquist omtalade vid ett sammanträde i Teknologföreningen 1883 [1], att han genom en del af honom utförda analyser hade lyckats ådagalägga, att barken af det nordamerikanska hemlockträdet håller i medeltal 5 % garfämne på vattenfri vara räknadt samt att granbark af ett 0-årigt träd hållit ända till 7 % garfämne och af ett 10-årigt träd 3—4 %.

Ingeniör J. Landin omnämner vid ett sammanträde i Kemiska Samfundet år 1884 [2], att han funnit att halten garfämne i granbark är lika stor som i Hemlockträdets bark.

Det ofvannämnda är, så vidt vi kunnat finna, det enda, som med afseende på svenska granbarkens garfämneshalt, blifvit tills dato i litteraturen meddeladt.

I syfte att erhålla en orientering öfver storleken af halten garfämne i vårt inhemska granträds bark samt att utröna, om några variationer i densamma förefinnas på grund af olika växtort eller ålder hos trädet, ha följande under-

[1] Teknisk Tidskrift 1883, sid. 178.
[2] Teknisk Tidskrift 1884, sid. 64.

Digitized by Google

sökningar blifvit utförda vid Kungl. Tekniska Högskolans kemiska laboratorium.

De till undersökningsmaterial tjänande profverna hafva på begäran godhetsfullt anskaffats genom resp. jägmästare-expeditioners försorg. Från hvarje träd äro tvenne profver tagna, ett (A) omkring 1 meter öfver marken och ett (B) vid $^2/_3$ af trädets höjd, detta i afsikt dels att utröna, om några olikheter i garfämneshalten förefinnes i olika delar af ett och samma träd samt dels att, om så befunnes vara fallet, genom medelvärdet af de genom undersökning af dessa båda profver funna resultat erhålla en siffra, som kan anses representera medelvärdet för garfämneshalten hos trädets hela barkbeklädnad. Vidare ha träd af olika åldrar varit föremål för proftagning. Insamlingen af profvarna ägde rum i mars månad 1904. De fingo efter framkomsten till Tekniska Högskolan först lufttorka vid rumstemperatur, hvarpå de underkastades analys. Därvid bestämdes mängden med vatten extraherbara ämnen, garfämne och icke garfvande ämnen samt fuktighet.

Garfämnet jämte de öfriga med vatten utlakbara ämnena extraherades medelst en särskild extrationsapparat konstruerad enligt Soxlet's princip. För fullständig extraktion erfordrades en tid af 6—8 timmar. Det erhållna extraktet utspäddes till viss volym, hvarefter garfämnet bestämdes enligt den internationella hudpulvermetoden, hvarvid öfriga extraherbara men icke garfvande ämnen samtidigt erhållas bestämda. Hudpulvret var beredt af firman Mehner & Stransky i Freiberg i Sachsen. Därjämte bestämdes samtidigt fuktigheten hos hvarje invägdt prof.

Resultaten af analyserna, omräknade på en normalfuktighet af 12 %, hafva blifvit följande:

Digitized by Google

Tabell I.

Garfämneshalt, omräknad på en medelfuktighet af 12 %.

Växtort.	Nummer.	Ålder.	A. eller B.	Garfämne. %	Icke garfämne. %	Summa extr. ämnen. %	Genomsnittlig garfämneshalt. %
Vestra Jämtlands revir	1	75	A	10,2	9,8	20,0	11,1
» »	—	—	B	11,9	10,6	22,5	
» »	2	90	A	10,5	9,9	20,4	11,6
» »	—	—	B	12,8	11,9	24,7	
Storbackens »	3	76	A	11,1	10,5	21,6	11,8
» »	—	—	B	12,5	11,4	23,9	
Alby, Jämtlands län	4	100	A	7,4	6,6	14,0	11,2
» »	—	—	B	15,0	11,7	26,7	
» »	5	85	A	8,0	7,0	15,0	10,5
» »	—	—	B	13,0	12,0	25,0	
Medelvärden:			A	9,4	8,8	18,2	11,2
			B	13,0	11,5	24,5	
	$\frac{A+B}{2}$:			11,2	10,3	21,5	

Tabell II.

Garfämneshalt, omräknad på en fuktighet af 12 %.

Växtort.	Nummer.	Ålder.	A. eller B.	Garfämne. %	Icke garfämne. %	Summa extr. ämnen. %	Genomsnittlig garfämneshalt. %
Herjedalens revir . .	6	80	A	11,3	10,9	22,2	12,7
» » . .	—	—	B	14,1	11,9	26,0	
Ljusnedal, Härjedalen	7	140	A	6,1	6,5	12,6	8,1
» »	—	—	B	10,2	10,3	21,5	
» »	8	70	A	13,4	12,9	28,3	14,5
» »	—	—	B	15,7	12,4	27,7	
» »	9	60	A	9,5	8,5	18,0	11,5
» »	—	—	B	13,4	11,5	25,2	
» »	10	100	A	8,5	7,9	16,4	10,3
	—	—	B	12,1	11,9	25,0	
Medelvärden:			A	10,2	9,2	19,4	11,4
			B	12,6	11,7	24,3	
			$\frac{A+B}{2}$:	11,4	10,5	21,9	

Digitized by Google

Tabell III.

Garfämneshalt, omräknad på en fuktighet af 12 %.

Växtort.	Nummer.	Ålder.	A. eller B.	Garfämne. %	Icke garfämne. %	Summa extr. ämnen. %	Genomsnittlig garfämneshalt. %
Torneå revir	11	90	A	10,8	10,2	21,0	11,2
» »	—	—	B	11,7	11,1	22,8	
Pajala	12	141	A	10,8	9,4	20,2	10,6
»	—	—	B	12,2	11,7	23,7	
Kalix revir	13	230	A	7,8	7,7	15,5	9,0
» »	—	—	B	10,3	10,2	20,0	
» »	14	20	A	12,6	11,9	24,5	12,7
» »	—	—	B	12,8	12,2	25,0	
Gellivare revir	15	110	A	10,1	10,0	20,1	10,9
» »	—	—	B	11,6	11,0	22,6	
Jockmocks revir . . .	16	80	A	10,2	9,1	19,3	11,6
» » . . .	—	—	B	12,9	11,1	24,0	
» » . . .	17	180	A	6,7	6,2	12,9	9,0
» » . . .	—	—	B	11,3	11,1	22,4	
Norra Lycksele revir .	18	170	A	9,0	8,5	17,5	9,7
» » » .	—	—	B	10,3	9,7	19,0	
Medelvärden:			A	9,8	9,4	19,2	10,7
			B	10,5	11,1	22,7	
			(A+B):2	10,7	10,2	20,9	

Af analyserna finna vi, att garfämneshalten i de under-sökta profverna växlat från 6,1 % till 15,7 %, men att, om vi anse medelvärdet mellan A- och B-profven utgöra ett mått på genomsnittliga garfämneshalten hos hvarje träds bark-hölje, denna har hos de träd, som varit föremål för under-sökning varierat mellan gränsvärdena 8,1—14,5 %. Som *medelvärde på alla de undersökta profverna få vi en garfämnes-halt af 11,1 %.* Vidare finna vi, att garfämneshalten föga växlat vid olika växtort, och har densamma befunnits ut-göra i Norrbotten 10,7 %, i Jämtland 11,2 % och i Härje-dalen 11,4 %.

Om vi jämföra värdena för A- och B-profven sinsemel-lan, finna vi att A-profven, som tagits vid trädets nedre del, genomgående uppvisa en lägre garfämneshalt än B-prof-

Digitized by Google

ven, som tagits vid ²/₃ af trädets höjd. Detta har sin förklaring däri, att barkbeklädnaden vid trädets fot i allmänhet och i synnerhet vid äldre träd har en tjockare ytterbark, hvilken är betydligt fattigare på garfämne.

För att utröna skillnaden i garfämneshalt mellan ytter- och innerbarken gjordes en särskild undersökning å bådadera hos ett prof och erhölls följande värden:

	Garfämne	Icke garfämne
Innerbarken	12,3 %	11,6 %
Ytterbarken	2,1 %	0,3 %

Med afseende på trädets ålder, så synes denna, då trädet uppnått en ålder af omkring och öfver 150 år, medföra en minskning i den genomsnittliga garfämneshalten, hvilket framgår af följande tabell.

	År	Garfämne		År	Garfämne
N:o 7.	140	8,1 %	N:o 14.	20	12,7 %
N:o 17.	180	9,0 %	N:o 9.	60	11,5 %
N:o 13.	230	9,0 %	N:o 8.	70	14,5 %

Detta förhållande kan till en del ha sin orsak i, att ytterbarken med stigande ålder procentiskt tilltager och sålunda framkallar en lägre halt garfämne.

Med afseende på halten af öfriga med vatten ur granbarken extraherbara ämnen, hvilka äfven ha sitt värde vid barkens användning som garfmaterial, i det de förorsaka en gagnelig jäsningsprocess, så synes denna i allmänhet vara något lägre än halten garfämne samt ökas och minskas i proportion med denna senare.

Då de till undersökningsmaterial tjänande profven allesamman härröra från Norrland, har ock ett generalprof å granbark anskaffats från en granbarksförsäljare i Fårhult i Småland och undersökts med följande resultat:

Garfämne	Icke garfämne	Summa	Vatten
11,6 %	10,5 %	22,1 %	12,0 %

Garfämneshalten hos detta prof öfverstiger sålunda vårt funna medelvärde 11,1 % med 0,5 %.

Som resultat af de gjorda undersökningarne framgår alltså, att garfämneshalten hos svenska granens bark föga växlar på grund af olika växtort, men kan dock en ringa stegring i sydligare trakter af landet enligt analyserna förmärkas; vidare sy-

Digitized by Google

nes garfämneshalten något aftaga, då trädets ålder närmar sig eller öfverstiger 150 år.

Som ungefärliga medelvärden för hela landet få vi:

	Garfämne	Icke garfämne	Summa	Vatten
Granbark	11,4 %	10,4 %	21,8 %	12,0 %

I samband härmed må angifvas en medelsammansättning å tysk granbark:

	Garfämne	Icke garfämne	Summa	Vatten
Tysk granbark	11,7 %	10,1 %	21,8 %	12,0 %

Vår svenska granbark synes sålunda i värde vara med den tyska temligen jämngod.

Vidare anföres till jämförelse medelsammansättningen på tysk ekbark:

	Garfämne	Icke garfämne	Summa extr. ämnen	Vatten
Tysk ekbark	10,2 %	6,6 %	16,8 %	12,0 %

Svenska granbarken öfverträffar sålunda tyska ekbarken med 1,2 % garfämne eller på garfämneshalten räknadt med cirka 10 %.

Ofvanstående undersökning är utförd med understöd af Kungl. Maj:t.

Tekniska Högskolan, September 1905.

Tryckt den 5 oktober 1905.

Uppsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 13.

Analytiska undersökningar rörande träsyra och därur erhållen träsprit.

af

PETER KLASON och EVERT NORLIN.

Framställningen af den för vår järntillverkning nödiga mängden träkol har hittills hufvudsakligen skett i milor. Svårigheten att sköta dessa på ett tillfredsställande sätt har alltmer och mer trädt i dagen, hvilket naturligtvis ökat den för öfrigt naturliga sträfvan att ersätta milorna med ugnar och retorter. Länge var framgången härutinnan ringa eller ingen. Men som bekant har dock på de sista åren gjorts och göres fortfarande kolningsanläggningar efter mer eller mindre nya principer. Framgången af dessa synes vara sådan, att man har med all sannolikhet att vänta ett vidare fortskridande på de inslagna nya vägarna. Man kan visserligen ännu ej med säkerhet ställa prognos på hvilken eller hvilka metoder, som komma att afgå med seger. Antagligen kommer här som på så många andra områden en gifven metods lämplighet att bero bland annat af lokala förhållanden, särskildt den skala, i hvilken tillverkningen bedrifves. Under inga omständigheter torde man ha att vänta en återgång till äldre förhållanden. Gifvetvis är ett af skälen till den antydda nya riktningen inom kolningstekniken att söka i möjligheten att tillgodogöra sig biprodukterna: ättiksyra, träsprit, tjära och under vissa omständigheter terpentinolja.

Då sålunda tvifvelsutan träsyran vida oftare kommer att blifva föremål för undersökning än hittills varit fallet, är det önskvärdt, dels att tillhörande bestämningssätt

Digitized by Google

underkastas en revision, dels ock att om möjligt förbättringar göras i undersökningsmetoderna, och syftar föreliggande arbete åt båda dessa håll. Det är utfördt med särskildt därtill af Kongl. Maj:t beviljade medel.

Utom en del föroreningar innehåller träsyran ättiksyra, metylalkohol och aceton som värdefulla beståndsdelar. Halten af dessa ämnen är beroende på det vedslag, som kolats, dess vattenhalt och kolningens bedrifvande. Här åsyftade analysmetoder äro pröfvade genom analys af destillat från kolning af barrved, och är den därvid erhållna träsyran relativt fattig; sålunda uppgår halten af ättiksyra till 1—4 %, metylalkohol 0.5—1.5 % och aceton 0.1—0.5 %. I och för analys af träsyra uttages generalprof och afmätes 20—50 liter, beroende på den noggrannhet som åsyftas. Analysen utföres sedan lämpligen enligt följande schema:

I. Proftagning, bestämning af träsyrans specifika vikt, profvets uppmätande, dess neutralisation med kalk och afdestillation af en fjärdedel.

II. Ättiksyrebestämning å ursprungliga profvet antingen direkt genom titrering eller genom bestämning af ättiksyran i svartkalk erhållen af en liter prof.

III. Destillatets fraktionering och koncentrering till öfver 50 %-ig råsprit.

IV. Analys af råspriten.

a. Metylalkoholbestämning.

b. Aceton- »

c. Metylacetat- »

d. Allylalkohol- » (blott sällan).

I. Proftagning och profvets första behandling.

Beroende på fullkomligheten af apparater och metoder vid kolningsverken för de olika destillationsprodukternas särskiljande, blir den erhållna träsyran mer eller mindre förorenad af dels träolja, dels tjära. Därför är det synnerligen fördelaktigt, om generalprofvet får stå någon tid i stillhet, så att dessa få afsätta sig, ty deras närvaro försvårar i hög grad analysen. Profvet neutraliseras med nysläckt kalk till svagt alkalisk reaktion, hvarpå afdestilleras med påsatt fraktionsrör ungefär en fjärdedel. Vid försök har det visat sig, att träspriten härvid fullständigt öfvergår i destillatet.

Digitized by Google

II. Ättiksyrebestämning

a. Genom titrering af träsyran;
b. Genom analys af ur träsyran erhållen svartkalk.

Ättiksyran kan bestämmas direkt genom titrering af träsyran eller också genom analys af ur träsyra framställd svartkalk. För att utröna, om den förra ojämförligt enklare metoden ger önskad noggrannhet, ha vi gjort jämförande prof, och meddelas analysresultaten längre fram. Af dessa framgår, att god öfverensstämmelse erhålles vid lågprocentig träsyra, hvilken är blott svagt färgad och har låg spec. vikt, enär den ej löser så mycket tjärämnen. Däremot ger direkt titrering för höga värden vid mera högprocentig träsyra, som är starkt färgad och har hög spec. vikt. Då dessutom framställning af ättiksyrad kalk är nödvändig för bedömande af träättikans renhet måste den omständigare metoden ofta komma till användning.

a. Titrering direkt å träsyran.

Om halten af föroreningar i träsyra, erhållen vid barrvedskolning, är ringa, ger titrering under lämpliga förhållanden godt resultat. Halt af färgande ämnen gör indikationen osäker, hvilket undvikes genom utspädning vid titreringen. Indikationen blir i synnerhet osäker, om äfven små mängder tjära och träolja finnas uppslammade i träsyran. Därför filtreras lämpligen profvet före titreringen. Så utspädas 20 cm.^{3} till 200, och däraf titreras 20 cm.^{3} med $^n/_{10}$ alkali och med användning af fenolftaleïn som indikator.

b. Analys af ur träsyra erhållen svartkalk.

En liter träsyra uppmätes noggrant, neutraliseras med kalk, filtreras och indunstas till torrhet först öfver vattenbad och sedan å luftbad vid 105° till konstant vikt, då svartkalken erhålles. I denna bestämmes sedan ättiksyrehalten enligt den af Fresenius införda metoden, att sönderdela kalkacetatet med fosforsyra, afdestillera ättiksyran samt bestämma den titrimetriskt. Vid denna analys ligger svårigheten i att fullständigt afdestillera all ättiksyra, ty ett sista spår kvarhålles starkt i kolfven. Med fördel ha vi användt den å

Digitized by Google

vidstående figur 1 afbildade apparaten. Den utgöres af kolfven *a* på 250 cm.³ samt därifrån ledande röret *b*, försedt med stänksamlare, och gående genom en Liebigs kylare ned i ett förlag.

I kolfven nedföres 5 gr. af profvet och därtill sättes 50 cm.³ vatten samt 50 cm.³ fosforsyra (sp. v. = 1.2) och destilleras till nära torrhet. Därpå tillsättes 30 cm.³ vatten och

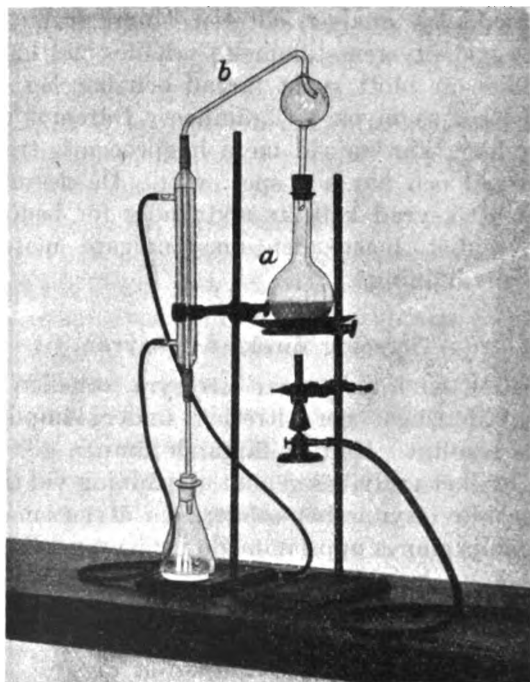


Fig. 1.

indrifves ånyo till nära torrhet, hvilket upprepas två till tre gånger. Det erhållna destillatet utspädes till 200 cm.³ och titreras med $^{n}/_{10}$ alkali och fenolftaleïn som indikator.

Beräkning.

Prof 5 gr.; Destillat 200 cm.³. Titrerat på 20 cm.³.

a = cm.³ $^{n}/_{10}$ KOH; 1 cm.³ $^{n}/_{10}$ KOH — 0.006 gr. ättiksyra

och — 0.0079 » acetat

Digitized by Google

x = procent ättiksyra; y = procent rent acetat i ättiksyrade kalken

$$x = \frac{a \, . \, 0.006 \, . \, 200 \, . \, 100}{5 \, . \, 20} = 1.2\,a$$

$$y = \frac{a \, . \, 0.0079 \, . \, 200 \, . \, 100}{5 \, . \, 20} = 1.58\,a$$

Ursprungliga profvet

s = träsyrans sp. v.; g = gr. ättiksyrad kalk pr. l.
z = procent ättiksyra

$$z = g \frac{1.2 \, . \, a \, . \, 100}{100 \, . \, s \, . \, 1000} = 0.0012 \frac{ag}{s}$$

Nedanstående tabell visar resultatet af ättiksyrebestämningar enligt ofvanstående tvenne metoder i tre träsyreprof från Iggesund, ett från Arba samt ett, erhållet vid försökskolning af furuullulosa.

Tabell 1. Ättiksyreanalyser.

Prof	Direkt titrering	Ättiksyrehalt beräknad efter bestämning i svartkalk	Differens	Spec. vikt
N:o 1	2.64 %	2.64 %	± 0.00	1.005
N:o 2	2.20 »	2.16 »	+ 0.04	1.004
N:o 3	2.95 »	2.89 »	+ 0.06	1.006
N:o 4	3.26 »	2.95 »	+ 0.31	1.015
N:o 5	7.14 »	4.71 »	+ 2.43	1.044

För att ge exempel på svart- och gråkalks halt af ättiksyra och acetat anföres i nedanstående tabeller resultatet af några analyser.

Tabell 2. Analys å svartkalk.

Prof	Ättiksyra	Kalkacetat	Anm.
N:o 1	50.26 %	66.17 %	Träsyra Starkt färgad
N:o 2	50.64 »	66.70 »	Träsyra Starkt färgad
N:o 3	61.98 »	81.60 »	Ganska klar
N:o 4	40.20 »	53.00 »	Mycket oren

Digitized by Google

Tabell 3. Analys af gråkalk.

Prof	Ättiksyra	Kalkacetat
N:o 1	60.00 %	79.00 %
N:o 2	62.45 »	82.23 »

III. Fraktionering och koncentrering af destillatet från ättiksyrade kalken till råsprit.

Destillatet, som vid 50 liters prof utgör omkring 12 liter, koncentreras genom fraktionering upp till 99.5—100°:s temperatur. Beroende på fraktionsrörets konstruktion och destillationshastigheten kan man nedbringa volymen till 1.5—2 liter genom tre eller flera destillationer. Vid andra destillationen utspädes det först och sist öfvergångna med vatten, då resp. träolja och tjära afsätta sig och kunna afskiljas med separertratt. Destillatet är ännu mycket utspädt — håller 20—40 % metylalkohol etc. och koncentreras ytterligare genom destillation efter tillsats af glödgad pottaska. Antingen tages hela profvet eller också en afvägd mängd och försättes med så mycket pottaska, att den med vattnet bildar mättad lösning. Därpå fraktioneras som förut upp till 99.5—100°, och det erhållna destillatet väges och är färdigt till analys. Nedanstående tabell n:o 4 visar gjorda försök att på denna väg koncentrera kända blandningar af metylalkohol och vatten, och resultatet visar, att alkoholen kvantitativt återfås. Vid lösandet af pottaskan i alkoholblandningen afskilja sig två lager: alkohol och pottaskelösning. Som var att vänta, kunde ej ett skiljande genom pottaskelösningens blotta afseparering äga rum. Som synes af tabellen gingo härvid omkring 10 % af alkoholen förlorade.

Tabell 4. Försök 1. Utan föregående afseparering; Försök 2. Med afseparering.

	Känd blandning		Erhållet koncentrat		Motsvarande procenthalt i urspr. blandn.	Differens
	Gram	proc. CH_3OH	Gram	proc. CH_3OH		
1	294	49.8	188.5	76.8	49.9	+ 0.1 %
2	321	49.8	157	91.8	44.9	— 4.9 »

Digitized by Google

IV. Råspritens analysering.

I råspriten bestämmes metylalkohol, aceton och metylacetat, men sällan allylalkohol, enär den förefinnes i ytterst ringa mängd.

a. Metylalkoholbestämning.

Metylalkoholhalten i rena vattenlösningar kan bestämmas ur specifika vikten enligt tabeller, som skola meddelas i en följande afhandling. På kemisk väg bestämmes metylalkoholen genom dess öfverförande i jodid, dennas afdestillation samt uppmätande till volym. Noggrannheten hos denna af Krell först föreslagna metod beror i hög grad på detaljerna vid analysens utförande. Flera förfaringssätt äro föreslagna, af hvilka de viktigaste äro:

1. Krämer och Grodskis.
2. Den engelska metoden.

Enligt beräkning skulle vid ren metylalkohols öfverförande i jodid af 5 $cm.^3$ erhållas 7.74 $cm.^3$ metyljodid vid 15° C. Den i litteraturen förekommande uppgiften 7.8 $cm.^3$ är något för hög. Fullt denna mängd fås emellertid ej och olika författare uppge olika värden. Krell erhöll 7.2 $cm.^3$, Krämer och Grodski först 7.2 sedan 7.35—7.4. Vid våra försök varierade värdena mellan 7.2 och 7.4 $cm.^3$. Vi ha funnit, att resultatet beror på en del yttre omständigheter särskildt destillationsapparatens konstruktion. Därför bör hvarje analytiker själf bestämma värdet för sin apparat.

Vårt sista värde 7.4 $cm.^3$ erhölls vid analys af kemiskt ren metylalkohol utförd med största noggrannhet och med användande af en för ändamålet särskildt konstruerad apparat. Enär metyljodidångan har stor tension och hög gastäthet är det tydligt att apparaten bör ha liten kolf och kylare.

Den visas på vidstående fotografier och utgöres af kolfven *a*, tillsluten med inslipad glaspropp, hvari är fastsatt en skiljetratt *b*, hvars rör går ända ned i kolfven. Denna är gjord som vanlig fraktionskolf, och det knäböjda sidoröret genomgår en Liebigs kylare och leder ned i det graderade mätröret *c*. Detta är slutet med kautschukpropp och däri är nedsatt ett omböjdt glasrör, som förbindes med ett Peligots rör *d* med vatten, afsedt att absorbera under destillationen afgående illaluktande gaser jämte eventuellt medföl-

Digitized by Google

jande metyljodid. Kolfven och kylapparaten bilda rät vinkel med hvarandra, så att apparaten kan inställas, dels som kokapparat med återflödeskylare, dels som destillationsapparat, som synes å fig. 2 och 3.

1. Krämer och Grodskis metod.

Reagenser äro jodfosfor PJ_2 och en blandning af lika delar jod och jodväte (sp. v. — 1.7). Jodfosfor framställes på följande sätt. I en liter kolsvafla lösas 65 gr. fosfor och

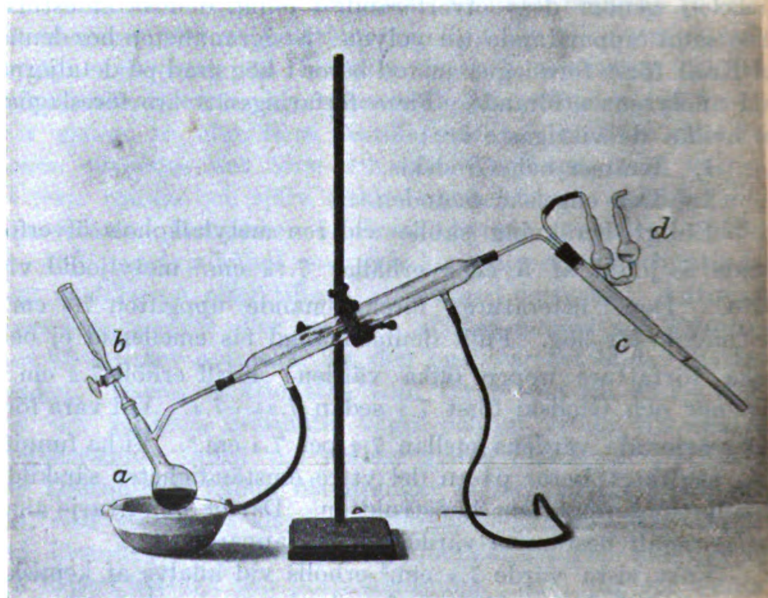


Fig. 2.

535 gr. jod. Genom upprepad indunstning och afkylning af denna lösning erhållas röda kristaller af jodfosfor. Dessa torkas vid 80° å luftbad, så att all kolsvafla utdrifves. Jodvätesyra med sp. v. 1.7 erhålles genom att koncentrera vanlig jodvätesyra tills kokpunkten stigit till 127°.5, då den blir konstant.

Analysen utföres sålunda. I kolfven nedföres 15 gr. jodfosfor och apparaten inställes till återflödeskokning. I tratten afpipeteras 5 cm.³ af profvet, och detta får sakta neddroppa i kolfven. Då all alkohol nedrunnit införes 5 cm.³

Digitized by Google

jod-jodväte, som får neddroppa på liknande sätt. Vid såväl alkoholens som jod-jodvätesyrans nedrinnande uppstår en häftig reaktion i kolfven, och kan man reglera den genom att låta neddroppandet ske tillräckligt sakta. Sedan reaktionen afstannat, ställes kolfven ned i vattenbad vid 75° C, och får kolfinnehållet koka 15—20 minuter. Därefter inställes apparaten till destillation och upphettas långsamt, och får destillationen fortgå, tills flytande jodväte börjar öfvergå.

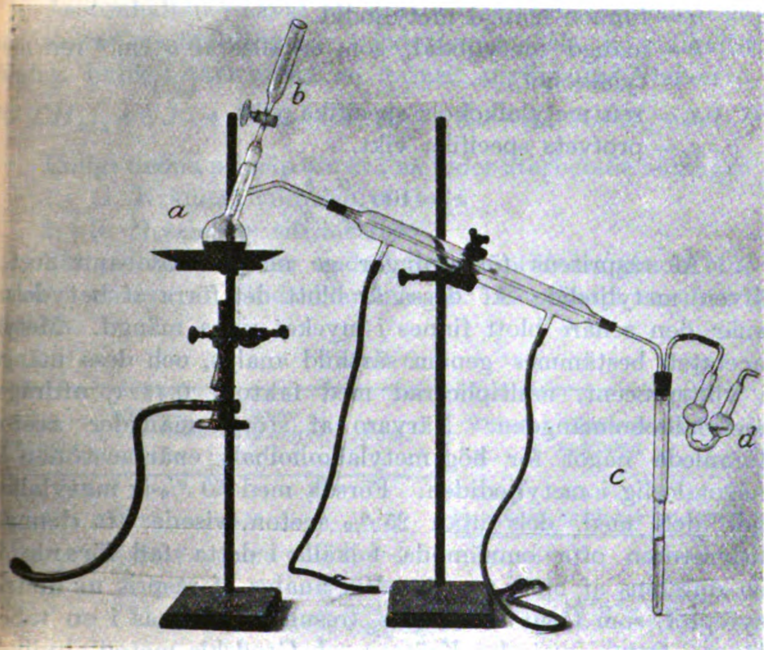


Fig. 3.

I det graderade röret fylles sedan vatten upp till ett märke (25 cm.³) och omskakas, hvarefter metyljodidens volym afläses vid 15° C.

2. Engelska metoden.

I kolfven införas 22 gr. grofpulveriserad jod samt 5 cm.³ vatten, och kolfven nedställes i en köldblandning. Därtill får 5 cm.³ prof neddroppa, och kolfinnehållet afkyles 10—15 minuter. Därpå nedföres 2 gr. röd fosfor, och reaktionen regleras genom nedställande i köldblandningen. Efter

Digitized by Google

15—20 minuter upphettas kolfven i vattenbad vid 75° C. och får koka med återflöde 15—20 minuter. Sedan profvet stått en timma, ställes apparaten till destillation och afdestilleras tills flytande jodväte öfvergår. Metyljodiden behandlas med vatten som vid förra metoden, och dess volym afläses vid 15° C.

Beräkning:

x = viktsprocent metylalkohol.
a = funnen mängd metyljodid.
k = mängd metyljodid, som erhålles af 5 cm.³ ren metylalkohol.
s_a = ren metylalkohols specifika vikt.
s_x = profvets specifika vikt.

$$x = 100 \cdot \frac{a \cdot s_a}{k \cdot s_x}$$

Af råspritens föroreningar ge metylacetat samt acetal äfven metyljodid. Af dessa är blott det förra af betydelse, enär den senare blott finnes i mycket ringa mängd. Metylacetatet bestämmes genom särskild analys, och dess mängd i viktsprocent, multiplicerad med faktorn 0.4324, afdrages metylalkoholmängden. Närvaro af större mängder aceton föranleda något för hög metylalkoholhalt, enär acetonen är något löslig i metyljodiden. Försök med 50 %-ig metylalkohol, dels med, dels utan 25 % aceton, visade, att denna i litteraturen ofta omnämnda felkälla i detta fall föranledde en differens af blott 0.4 %. Vid analys af råsprit ur de träsyreprof, som förut omnämnts, (resultatet lämnas i en tabell längre fram) användes Krämer och Grodskis metod, hvilken förut pröfvades å kända blandningar med det resultat, som synes å nedanstående tabell.

Tabell 5.

Beräknad proc.-halt	Funnen proc.	Diff.
90 %	90.5 %	+ 0.5 %
70 »	69.5 »	— 0.5 »
50 »	50.1 »	+ 0.1 »

Senare pröfvade vi den engelska metoden och funno, att den vid ren metylalkohol gaf 7.4 cm.³ metyljodid, och

Digitized by Google

synes sålunda båda metoderna ge öfverensstämmande resultat. Hvad det praktiska utförandet beträffar, går analysen fortare vid Krämer och Grodskis metod, men den engelska är mycket bekvämare att använda, och vid den afgå ej några illaluktande ämnen (jodfosfonium) som vid den förra. Därför torde den senare såsom enklare och bekvämare vara att föredraga.

b. Acetonbestämning.

Acetonhalten i såväl rå- som ren träsprit bestämmes genom acetonens öfverförande i jodoform medels jod i alkalisk lösning, hvilket sker enligt en formel, angifven af Vignon



$$CO(CH_3)_2 + 6J + 4KOH = CH.J_3 + 3KJ + KOCOCH_3 + 3H_2O$$

Enligt denna princip äro två metoder utarbetade nämligen:

1. G. Krämers viktsanalytiska,
2. J. Messingers titrimetriska.

Båda dessa metoder underkastades pröfning genom jämförande analys af kända blandningar. Resultatet angifves i tabell 6.

Tabell 6.

Känd blandning	Viktsanalyt. metoden gaf	Titrimetriska metoden gaf	Anm.	Titrering med och utan utspädning		
				Känd blandning	Med utspädning	Utan utspädning
0.79 %	0.78 %	0.79 %				
0.03 »	0.025 »	0.028 »				
0.83 »	0.83 »	0.83 »	Lösning höll 60 % CH_3OH	16 %	16.10 %	5.40 %

Af denna tabell framgår, att vid acetonhalten mellan 0.5—1 % ge metoderna öfverensstämmande resultat. Vid närvaro af minimala acetonmängder, som några hundradels procent, ger den viktsanalytiska vanligen ett lägre tal. Den viktsanalytiska är mycket besvärlig samt tidsödande, och blott synnerligen omsorgsfullt arbete leder till godt resultat. Den titrimetriska däremot tar kort tid, är säkrare och enklare och synes därför vara att föredraga. Vid träsyreanalyserna ha vi användt den senare. Båda metoderna ge förligt resultat, om acetonhalten öfverskrider några procent. Därför måste alltid en utspädning ned till 0.5 — 1 % äga rum. För detta ändamål öfvertygar man sig om ungefärliga ace-

Digitized by Google

tonhalten genom ett enkelt förprof, grundadt på acetons olöslighet i koncentrerad natronlut.

I en graderad cylinder (100 cm.³), försedd med inslipad glaspropp nedföres 20 cm.³ träsprit och 40 cm.³ natronlut (spv.—1.3) och omskakas duktigt, hvarpå blandningen lämnas i hvila en half timme. Härvid skiljer sig blandningen i två lager, det öfre aceton och det undre natronluten med däri lösta träspritens öfriga beståndsdelar. Acetonskiktets volym afläses, och halten aceton i träspriten beräknas i volymprocent, hvarpå med ledning däraf en utspädning af 20 cm.³ till 100, 200 o. s. v. äger rum, så att profvet håller 0.5 – 1 %.

1. Krämers viktsanalytiska metod.

I en 50 cm.³:s mätcylinder med noggrant inslipad propp afpipetteras *en* cm.³ af den utspädda spritlösningen, och därtill sättes 10 cm.³ 2 $n\,Na\,OH$-lösning (80 gr. pr. l.) samt omskakas en stund. Härtill neddroppas 5 cm.³ 2 n—J-lösning (254 gr. J löst i KJ pr. l.) under beständigt omskakande. Den härvid bildade jodoformen upptages genom omskakning i 10 cm.³ eter (som måste vara alkoholfri och ej får ge reaktion med kali och jod). Cylindern ställes i vattenbad af 15°:s temperatur, eterskiktets volym afläses, och med pipett tages 5 cm.³, som afhälles å tareradt urglas. Detta får stå på dammfritt ställe, tills etern afdunstat, och torkas därpå två timmar i exiccator med koncentrerad svafvelsyra. Så väges, och ur viktsmängden jodoform beräknas acetonhalten. Härvid måste tagas i beräkning den etermängd, som löses i kaliluten (vanligen 0.5 cm.³).

Beräkning:

Antag: 20 cm.³ utspädda till 200 cm.³
x = procenthalt aceton (vikt).
a = erhållen viktsmängd jodoform.
s = råspritens specifika vikt.
v = afläst volym eter (9.5 cm.³).

$$x = \frac{2\,a\,.\,58\,.\,v\,.\,100\,.\,200}{393\,.\,10\,.\,s\,.\,20} = 29.5\,\frac{av}{s}$$

Digitized by Google

2. Messingers titrimetriska metod.

Lösningar:

1. n-$Na\ OH$-lösning (40 gr. pr. l.)
2. n-H_2SO_4- » (sp. v.—1.033)
3. $^n/_5$-jod- » (25 . 32 gr. pr. l.)
4. $^n/_{10}$ hyposulfit-lösning (24 . 8 gr. pr. l.)
5. Stärkelselösning.

I en flaska med inslipad glaspropp (rymd 200 cm.³) nedföres 25 cm.³ n-$Na\ OH$-lösning samt *en* cm.³ utspädd lösning af profvet och omskakas noga. Därtill neddroppas långsamt 20—30 cm.³ $^n/_5$-jodlösning samt skakas ånyo. Flaskans innehåll tömmes i en bägare efter 10 à 15 minuter, och natronluten neutraliseras med 25 cm.³ n-H_2SO_4-lösning, då öfverskottet jod frigöres. Detta bestämmes genom återtitrering med $^n/_{10}$ hyposulfit-lösning, hvarvid i sista ögonblicket tillsättes några droppar stärkelse som indikator. Antalet tillsatta cm.³ $^n/_5$ jod öfverföres till $^n/_{10}$ genom fördubbling; därifrån drages åtgångna cm.³ hyposulfit, då den vid jodoformbildningen förbrukade mängden jod erhålles, hvarur sedan acetonhalten fås.

Beräkning:

x = viktsprocent aceton.
n = antalet cm.³ $^n/_{10}$ jod.
s = råspritens specifika vikt.

Antag 10 gångers utspädning 20 cm.³ till 200 cm.³ En molekyl aceton svarar mot sex atomer jod.

$$x = n \cdot \frac{58}{6} \cdot \frac{200}{20} \cdot \frac{100}{s \cdot 1000} = 0.967 \cdot \frac{n}{s}.$$

Digitized by Google

c. **Råspritens halt af estrar beräknade som metylacetat.**

Estermängden bestämmes genom saponifikation med öfskott af alkali och återtitrering med syra. 10 cm.[3] träsprit utspädas med 40 cm.[3] destilleradt vatten i en glasflaska med inslipad propp (rymd 150 cm.[3]), och därtill sättes 15 cm.[3] *n-Na OH*-lösning. Flaskan tillslutes och insättes i spärrställning, så att proppen ej kan drifvas ur samt upphettas omkring två timmar i kokande vattenbad. Efter afsvalning utspolas flaskans innehåll i glasbägare och återtitreras med *n*- H_2SO_4-lösning och fenolftaleïn som indikator.

Saponifikationen kan äfven försiggå i med återflödeskylare försedd kolf, som upphettas öfver vattenbad, och är härvid en half timmes kokning tillräcklig, hvilket försök utvisat.

Beräkning:

x = viktsprocent metylacetat och andra estrar.
n = antal förbrukade cm.[3] *n- Na OH*-lösning
s = träspritens spec. vikt

$$x = n \, . \, 0.074 \, . \, \frac{100}{10 \, . \, s} = 0.74 \, . \, \frac{n}{s} .$$

d. **Bestämning af allylalkohol.**

Råspriten innehåller blott en ringa mängd allylalkohol (0.05—0.5 %). Analysen grundar sig på dennas förmåga såsom omättad alkohol att addera brom, hvarvid en molekyl alkohol binder två atomer brom.

Lösning: 2.447 gr. $KBrO_3$ } 8.719 gr. KBr } uppvägas efter föregående torkning och lösas i en liter vatten. Till 100 cm.[3] träsprit, som försatts med 20 cm.[3] svafvelsyra (spec. vikt — 1.29) får denna lösning droppa ur graderad byrett under ständig omrörning, tills förblifvande färgning erhålles.

Digitized by Google

Beräkning:

x = viktsprocent allylalkohol.
s = träspritens spec. vikt.
n = antal $\overline{\text{cm.}}^3$ förbrukad bromlösning.
1 cm.³ lösning håller 0.00703 gr. brom

$$x = \frac{n \cdot 0.00703 \cdot 58\,100}{160 \cdot 100 \cdot s} = 0.00254 \cdot \frac{n}{s}.$$

Under analysen bör lösningarnas temperatur ej öfverskrida 20°. En del andra visserligen i blott små mängder i råspriten befintliga kroppar addera äfven brom, och kommer därför det erhållna värdet att omfatta alla de omättade ämnena, beräknade som allylalkohol. Metoden har pröfvats på träsprit, som genom omdestillation äfven kalcinerad pottaska erhållits fullt klar. Därpå gjordes dubbla analyser; och erhölls följande resultat:

1. 24.5 $\overline{\text{cm.}}^3$ lösning — 0.069 % allylalkohol
2. 24.0 » » — 0.068 » »

Till sist angifves i nedanstående tabeller resultatet af förut beskrifna analysmetoders pröfning å destillat af de tre träsyreprofven från Iggesund.

Tabell 7. **Råsprit och dess sammansättning.**

[illegible]	Af 50 liter erhölls destillat i gr.	Koncentrering		Spec. vikt hos koncentrat	Analys af koncentrat					
					Metylalkohol		Aceton		Metylacetat	
		Från	Till		Värden	Medeltal	Värden	Medeltal	Värden	Medeltal
[illegible]	1090.5 gr.	328.5 gr.	247 gr.	0.824	64.5	64.9	17.25	17.3	1.86	1.87
					65.3		17.31		1.88	
[illegible]	1221 »	239.5 »	164.5 »	0.825	61.1	61.3	23.52	23.7	4.01	4.02
					61.5		23.94		4.03	
[illegible]	1170 »	314 »	195 »	0.825	70.6	70.9	15.82	15.82	3.40	3.44
					71.2		15.82		3.48	

Digitized by Google

Omräknas förut erhållna värden på träsyran, fås

Tabell 8. **Träsyrans sammansättning.**

Beteckning	Spec. vikt	Ättiksyra		Metylalkohol	Aceton	Metylacetat
		Direkt	Indirekt			
N:o 1	1.005	2.64 %	2.64 %	1.06 %	0.28 %	0.03 %
» 2	1.004	2.20 »	2.16 »	1.02 »	0.40 »	0.07 »
» 3	1.006	2.95 »	2.89 »	1.03 »	0.23 »	0.05 »

Stockholm, Tekniska Högskolan.

Tryckt den 26 januari 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
Band 2. N:o 14.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Uppsala.

Über die elektrische Darstellung einiger neuen kolloidalen Metalle.

Von

THE SVEDBERG.

Mitgeteilt am 8. November 1905 durch O. WIDMAN.

Für die Herstellung reiner Metallsole hat man sich bekanntlich mit grossem Erfolg der elektrischen Kathodenzerstäubung bedient. BREDIG[1] stellte zuerst mit Hilfe des Lichtbogens die Hydrosole des Goldes, des Silbers, der Platinmetalle un des Kadmiums dar. Andere Metalle, wie Quecksilber, Kupfer etc., wurden dabei nur zu groben Suspensionen zerstäubt. Später ist es J. BILLITZER[2] gelungen, theils durch eine Modifikation der BREDIG'schen Methode, theils durch eine eigenthümliche Elektrolyse, kolloidales Kupfer, Quecksilber und Blei, vorübergehend auch Eisen, Nickel und Aluminium zu gewinnen. Versucht man jedoch mit diesen Methoden weiterzugehen, stösst man auf grosse Schwierigkeiten. Die leicht oxydablen Metalle sind natürlich als Hydrosole kaum darstellbar, wenigstens sehr unbeständig, wie es auch schon von BILLITZER hervorgehoben wurde.

Wenden wir uns jetzt zu den Metallorganosolen. Auf diesem Gebiete ist nicht viel publicirt. SCHNEIDER[3] hat durch mehrmonatliches Dialysiren einer wässerigen Lösung

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1898. 951; Zeitschr. phys. Chem. 32, 127 (1902).
[2] Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. (1902) 39, 1929—35.
[3] Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. (1892) 25, 164—67.

Digitized by Google

mit absolutem Alkohol das Alkosol des Silbers dargestellt.[1] Weiter sei erwähnt ein Versuch von BLAKE.[2] Er taucht zwei Silberelektroden in Äthylalkohol und erhält bei einer Spannung von 110 Volt ein schwarzes Alkosol ohne Lichtentwickelung. Dieser Versuch scheint mir sehr bemerkenswert als das erste Bestreben, auf direktem Wege reine Metallorganosole zu gewinnen. Leider ist es kaum zu hoffen, dass er zu einer allgemeinen Methode ausgearbeitet werden könne. Ich habe den BLAKE'schen Versuch nachgemacht und für Äthylalkohol und Methylalkohol bestätigt gefunden. Schon bei Amylalkohol war aber keine Wirkung zu bemerken, obgleich Silberelektroden von 6 cm^2 einseitiger Oberfläche in 1 mm Abstand verwendet wurden.

So auch bei Äthyläther, Chloroform, Benzol und Aceton. Amalgamirte Zinkelektroden blieben sogar in dem fundamentalen Äthylalkohol völlig intakt.

Darnach wurde die BREDIG'sche Methode in organischen Flüssigkeiten versucht. Diese erwies sich dabei als fast unbrauchbar. Zwar erhält man nach längerem Stromdurchgang von den weicheren Metallen wie Silber, verdünnte Sole, z. B. in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, Aceton, Äthylacetat. Es scheiden sich aber grosse Mengen von Kohlenstoff aus, die Flüssigkeit wird auch in anderer Hinsicht zersetzt, und die Elektroden schmelzen oder verschweissen weitere Unannehmlichkeiten wie Entzündung etc., zu verschweigen. Es ist also unbedingt notwendig, an den Zerstäubungspunkten des Metalles eine so geringe Stromdichte zu verwenden, dass die Flüssigkeit keine merkliche Zersetzung erleidet. Setzt man aber bei BREDIGS Methode die Stromstärke soweit herab, dass keine Kohlenstoffabscheidung mehr stattfindet, so wird die Energie zu gering, um eine merkliche Zerstäubung hervorbringen zu können. Nach einer Reihe von vorbereitenden Versuchen ist es mir jetzt gelungen, die nothwendigen Versuchsbedingungen zu realisiren.

Erstes Verfahren.

Das zu zerstäubende Metall wird als Folium in der Lösungsflüssigkeit suspendiert. Als Elektroden verwendet

[1] Vergl. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 3, 78—79 (1893).
[2] Amer. Journ. of science 16, 431.

Digitized by Google

man schwerzerstäubbares Material, wie Eisen oder Aluminium; die Potentialdifferenz beträgt etwa 110 Volt. Unter lebhafter Bewegung der Metallteilchen und intensiver Funkenentwickelung an der ungeheuer grossen Oberfläche zerstäubt das suspendierte Metall. Bemerkenswert ist, dass die Stromstärke dabei sehr gering ist — mit den gewöhnlichen Ampirmetern kaum messbar. In dieser Weise gelang es mir, kolloidales Zinn zu gewinnen. Mit dieser Methode gelingt es auch sehr leicht, kolloidales Gold, Silber, Kupfer und Blei in verschiedenen Lösungsmitteln und in verschiedenen Konzentrationen zu erhalten. Bei den in kathodischer Hinsicht harten Metallen versagt diese Methode jedoch. So ist es z. B. nicht möglich, Aluminiumfolium in Lösung zu bringen, obgleich das Phänomen hinsichtlich der Funkenausbildung etc. völlig analog verläuft.

Zweites Verfahren.

Das Potential muss also gesteigert werden und damit das Zerfallen der organischen Flüssigkeiten verhindert wird, die Stromstärke herabgesetzt. Deswegen wurde an der Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums von 12 cm Schlagweite ein Glaskondensator von 225 cm^2 belegter Oberfläche parallel geschaltet und die Sekundärpole zu Elektroden geführt, die in eine Porzellanschale eingetaucht waren. Hier befand sich das Metall in granuliertem Zustande oder als zerschnittener Draht und darüber die Flüssigkeit. Bei Schliessung des Stromes beginnt ein heftiges Funkenspiel zwischen den Teilchen, die Flüssigkeit färbt sich, und in wenigen Minuten ist ein tiefdunkles Sol entstanden. Es ist natürlich von Vorteil, Elektroden und Metallteilchen von demselben Metalle zu verwenden, jedoch ist der Einfluss der Elektroden sehr gering, wie angestellte Versuche gezeigt haben. Während der Zerstäubung erhält man die eine Elektrode in Bewegung, um ein Zusammenballen der Teilchen zu verhindern. Dieses Verfahren giebt in der Regel zur Entstehung gröberen Metallstaubes keine Veranlassung, und die Lösungen brauchen also nicht filtrirt werden, was bei den leicht koagulirenden Solen von grossem Vortheil ist.

Nach diesen Methoden habe ich schon eine ganze Reihe neuer Kolloide gewonnen.

Digitized by Google

Kolloidales Magnesium (neues Kolloid) wurde vermittelst der zweiten Methode erhalten. In absolutem Äthyläther bildet es ein olivgrünes Sol, das sehr leicht koagulirt. Die Gefässe und Lösungsmittel müssen also mit peinlicher Sorgfalt gereinigt werden. Das Koagulum ist grünschwarz und löst sich unter lebhafter Wasserstoffentwickelung in verdünnten Säuren.

Kolloidales Zink (bisher nur vorübergehend in Wasser erhalten). Das Äthylätherosol aus reinstem Material nach der zweiten Methode dargestellt, ist eine braune, ziemlich stabile Flüssigkeit. Schwarzes Koagulum.

Kolloidales Aluminium (neues Kolloid[1]). Dieses Metall ist in kathodischer Hinsicht sehr hart. Es wurde im Kolloidalzustande aus zerschnittenem Draht nach der zweiten Methode erhalten, nachdem die erste Methode gegen Aluminiumfolium sich als machtlos erwiesen hatte. Während bei den übrigen Metallen eine Stromstärke von 5 Ampère bei 10 Volt in der Primärleitung völlig ausreichte, musste diese hier beträchtlich gesteigert werden.

Kolloidales Zinn (neues Kolloid). Aus elektrisch ausgefälltem »Arbor Jovis» nach der ersten Methode gewonnen, bildet es in Methylalkohol ein tiefbraunes Sol. Die ätherische Lösung erhält man auch leicht nach dem zweiten Verfahren aus granuliertem Zinn. Braune Flüssigkeit und schwarzes Koagulum.

Kolloidales Antimon (neues Kolloid) erhält man vermittelst der zweiten Methode. Es ist in kathodischer Hinsicht sehr weich, und das Sol entsteht oft neben grösseren Mengen grober Suspension. Die Lösung in absolutem Äthyläther ist schwarz wie auch das Koagulum.

Kolloidales Eisen (bisher nur vorübergehend erhalten) habe ich nach der zweiten Methode in absolutem Äthyläther als braunschwarze Lösung erhalten, die dem BREDIG'schen Platinhydrosol sehr ähnlich ist. Das Eisensol ist ziemlich beständig, setzt aber bei dem geringsten Elektrolytenzusatz ein schwarzes, magnetisches Koagulum ab.

Kolloidales Nickel (bisher nur vorübergehend erhalten). Das Äthylätherosol ist braunschwarz wie das des Eisens und demselben auch in anderer Hinsicht ähnlich.

---

[1] Vergl. J. BILLITZER, Ber. d. Deutschen Chem. Gesellsch. (1902) 39, 1929—35.

Digitized by Google

Unter besonders günstigen Versuchsbedingungen ist es mir sogar gelungen, die Alkalimetalle in kolloidaler Lösung zu erhalten. Sie sind begreiflicherweise ausserordentlich instabil und ich habe dieselben bisher nur im Entstehungsmomente beobachten können. Versuche sind jedoch angestellt worden, die auf die Möglichkeit eines Stabilisierens deutlich hinweisen, und hoffe ich recht bald näheres darüber berichten zu können. Wegen des grossen Interesses dieser Frage will ich schon jetzt etwas über die Farbe der kolloidalen Alkalimetalle mittheilen. Das *kolloidale Natrium* ist violett, das *kolloidale Kalium* blauviolett, sowohl in Ligroïn, Ligroïn-Naftalin[1] als in Äthyläther. Bekanntlich kann man aus den Chloriden der Alkalimetalle auf verschiedenen Wegen blaue Modifikationen herstellen, z. B. durch Einwirkung von Kathodenstrahlen oder Teslaströme auf Steinsalz. Diese eigentümlichen Substanzen hat man als Subchloride Na_2Cl, K_2Cl zu erklären versucht.[2] Andere Forscher, wie ELSTER und GEITEL haben die Meinung ausgesprochen, die blauen Alkalimetallchloride seien feste, kolloidale Lösungen der Metalle in NaCl und KCl. Der Umstand, dass die von mir hergestellten Natrium- und Kaliumkolloide in den violetten und blauen Nuancen fallen, scheint mir als eine recht gute Stütze der Theorie von ELSTER und GEITELund spricht gegen die Meinung WIEDEMANN's.

Endlich habe ich meine Methoden auch an einigen Metallen geprüft, die schon vorher im Kolloidalzustande erhalten wurden, wenn auch mit Ausnahme des Silbers nicht als Organosole.

Kolloidales Kupfer wurde nach der zweiten Methode als schwarzes Äthylätherosol mit einem Stich ins Blaugrün erhalten.

Kolloidale Kupfer-Zink-Legierung. Sogenanntes unechtes Blattgold wurde nach der ersten Methode behandelt und gab dabei ein kakaobraunes Methylalkosol. Das ausgeschiedene Koagulum zeigte sowohl Kupfer- als Zinkreaktionen.

Kolloidales Silber. Aus echtem Blattsilber in Methyl- und Äthylalkohol nach der ersten Methodege wonnen, stellt es eine olivgrüne Flüssigkeit dar.

---

[1] Vergl. HEUMANN-KÜHLING, Anleitung zum Experimentieren.
[2] E. WIEDEMANN und G. C. SCHMIDT: Wied. Ann. 64, 78 (1898).

Digitized by Google

Kolloidales Gold. Blattgold lieferte in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Äthyläther ein blauviolettes Sol.

Kolloidales Blei. Aus Bleifolium gewinnt man vermittelst der ersten Methode leicht in Methylalkohol ein sehr schönes, im durchfallenden Lichte tiefbraunes, im reflektierten blauschwarzes Sol.

Kolloidales Wismuth. Zweite Methode, braunes Äthylätherosol.

Alle nach diesen Methoden dargestellten Metalllösungen sind in dünnen Schichten völlig klar. Sie zeigen bei intensiver Beleuchtung den TYNDALL'schen Lichtkegel, wie BREDIG's elektrische Silbersole.

Aus dem oben Mitgeteilten dürfte die Fruchtbarkeit dieses Verfahrens erhellen. Die nähere Ausarbeitung der Methoden, sowie die Prüfung anderer Formen der elektrischen Energie zum selben Zwecke wird fortgesetzt. Ultramikroskopische Untersuchungen der neuen Kolloide und Bestimmung der wichtigsten physiko-chemischen Konstanten sind gleichfalls in Angriff genommen. Ich muss mir deshalb bis auf Weiteres das Recht einer ungestörten Arbeit ausbitten.



Tryckt den 30 december 1905.

Uppsala 1905. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 15.

Zur Kenntnis der Zuckerbildung aus Formaldehyd II.

Von

HANS und ASTRID EULER.

Mitgeteilt am 8. November 1905 durch S. ARRHENIUS.

Die »Formose», welche LOEW durch Kondensation des Formaldehyds mit Kalk dargestellt hat, ist nach E. FISCHERS Untersuchung[1]) ein Gemisch von wenigstens drei, wahrscheinlich mehr Zuckerarten. Identifiziert ist von diesen nur ein Produkt, nämlich α-Akrose, identisch mit i-Fruktose. Die Anwesenheit einer Pentose wurde durch FISCHERS Analysen der Osazone (l. c.) wahrscheinlich gemacht. Auch LOEW[2] hatte aus der Furfurolreaktion auf Beziehungen zu einer Pentose geschlossen. NEUBERG[3] konnte vor kurzem mit Hülfe seiner Methylphenylreaktion zeigen, dass in der mit Kalk gewonnenen Formose eine Ketopentose enthalten ist, dessen Methylphenylosazon bei 137° schmilzt. Dieser Körper »weicht von den früher beschriebenen inaktiven Methylphenylosazonen bekannter Konstitution erheblich ab und muss also eine verzweigte Kohlenstoffkette besitzen, oder kann die Ketogruppe nicht in der α-Stellung haben». Wie aus unserer ersten Mitteilung hervorgeht, ist das Ziel unserer Arbeit, den Verlauf der Zuckerbildung kennen zu lernen.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 21, 988 (1888) und 22, 359 (1889). Siehe auch LOEW.
[2] Chemikerzeitung 21, 243 (1897).
[3] Ber. d. d. chem. Ges. 35, 26 26 (1902).

Digitized by Google

Hierzu war die LOEW'sche Kondensation mit Kalk wenig geeignet. Einerseits haben LOBRY DE BRUYN und ALBERDA VAN EKENSTEIN[1] gezeigt, dass Kalk Umlagerungen in der Zuckergruppe hervorruft, andererseits wird der gebildete Zucker durch Kalk schnell zerstört; demgemäss ist denn auch die mit Kalk gewonnene LOEW'sche Formose ein kompliziertes Gemisch, in welchem vermutlich nicht nur die primären Kondensationsprodukte enthalten sind.[2] Wir haben nun im *Calciumkarbonat* ein Mittel gefunden, die Kondensation in praktisch neutraler Lösung, wenn auch langsam, vor sich gehen zu lassen. Hierdurch wird erreicht, dass die Reaktion einfacher verläuft und dass die primären Kondensationsprodukte erhalten bleiben.

I. Mit Calciumkarbonat gewonnene Kondensationsprodukte.

Kocht man 1 Liter 2%ige Formaldehydlösung mit 10 g Calciumkarbonat (frisch gefälltes Salz scheint nicht erheblich besser zu wirken als vorher getrocknetes) unter Rückfluss, so wird der Aldehyd während der ersten 8—10 Stunden sehr wenig angegriffen, in den folgenden Stunden schneller, so dass im letzten Drittel der Reaktionszeit zwei Drittel des gesammten Formaldehyds verbraucht werden,[3] und zwar hauptsächlich zur Zuckerbildung.

Hierbei wird erheblich weniger Formiat gebildet als in alkalischer Lösung. Nach beendeter Umsetzung waren nur 5% des Formaldehyds in Formiat übergeführt. Bei unseren früher mitgeteilten Kondensationsversuchen mit Soda[4] wurden mindestens 17% und in 0,67 norm. Formaldehydlösung 30% des Aldehyds zur Formiatbildung verbraucht.

Wenn aller Formaldehyd verschwunden ist, erhält man nach Einengen der Lösung und Ausfällen des Calciumformiats durch Alkohol und Äther und Abdestillieren der alkoholätherischen Lösung einen Sirup; aus diesem fällt essigsaures Phenylhydrazin Osazon in einer Ausbeute von 50—80% des

[1] Rec. Trav. chim. d. Pays-Bas 14 156 und 203; 16 262.
[2] LOEW hat (Ber. 21, 272) die Kondensationswirkung einer grösseren Anzahl von Stoffen untersucht und bereits auf die stark kondensierende Wirkung von Bleioxyd und anderer Bleiverbindungen hingewiesen.
[3] K. Vet. Akad. Arkiv f. kemi, Bd. 2 N:o 10 (1905).
[4] l. c. p. 9.

Digitized by Google

angewandten Formaldehyds. Dieses Rohprodukt wird zuerst mit ziemlich viel Wasser ausgekocht, wobei ein kleiner Teil entfernt wird, welcher die löslicheren Osazone enthält. Hierauf wird die Hauptmasse auf Thon soweit getrocknet, dass sie mit Benzol behandelt werden kann. Nachdem nun die Osazone mit wenig kaltem Benzol, das die dunkel gefärbten und öligen Beimengungen auflöst, verrieben sind, ist das abgepresste Produkt, dessen Menge etwa 30% des angewandten Formaldehyds beträgt, ziemlich rein und schmilzt bei 135—145°. Es wird durch Umkristallisieren fraktioniert und dabei hat es sich gezeigt, dass es beinahe einheitlich ist. Nachdem eine geringe Menge eines leichter löslichen Osazons mit Benzol ausgezogen ist, schmilzt die Substanz schliesslich scharf bei 166° unkorr., ohne vorher zu sintern. Der Schmelzpunkt steigt bei weiterer Umkristallisation nicht und der Körper erweist sich somit als völlig rein.

Die Analyse zeigt, dass hier das Osazon einer *Pentose* vorliegt.

1. 0,2392 g Substanz:	0,5455 g CO_2	und 0,1320 g H_2O		
2. 0,2653 g »	: 39,33 cc N_2 (18,5° 768 mm)			
$C_{17}H_{20}O_3N_4$	Ber.:	C 62,13	H 6,15	N 17,10
	Gef.:	62,19	6,18	17,20

Das Osazon hat rein schwefelarsengelbe Farbe, löst sich sehr leicht in Alkohol, leicht in heissem 50%igem Alkohol, schwerer in heissem Benzol, wenig in Wasser und Äther und nicht in Ligroin.

Da es nach dem Schmelzpunkt nicht unwahrscheinlich war, dass dieser Körper identisch mit *i*-Arabinosazon ist, so wurde zuerst geprüft, ob die Pentose, welche die Hauptmasse unseres Kondensationsproduktes bildete, *i*-Arabinose sein kann. Der möglichst gereinigte, im Vakuum scharf eingedampfte Sirup, welcher auch unter trockenem Äther in der Kältemischung nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, wurde nach Fischers Vorschrift mit *p*-Bromphenylhydrazin in essigsaurer Lösung behandelt, lieferte aber nicht das für Aldoarabinose charakteristische, schwerlösliche *p*-Bromphenylhydrazon. Nachdem so die Probe auf Aldoarabinose negativ ausgefallen war, wurde die Neuberg'sche Ketosen-Reaktion angewandt.[1]

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 35, 959 (1902).

Digitized by Google

Es zeigte sich dabei, dass nach dem Vermischen des kaum gefärbten Sirups mit 2—3 Molekülen Methylphenylhydrazin (Kahlbaum), im gleichen Volum Alkohol gelöst, sich kein Hydrazon ausschied und die Lösung farblos blieb. Nachdem 50%ige Essigsäure in derselben Menge wie das angewandte Methylphenylhydrazin zugesetzt worden war, färbte sich die Lösung bei Zimmertemperatur in der für ketosehaltige Proben charakteristischen Weise schnell intensiv gelbrot, dann dunkelrot. Wird nun einige Zeit auf dem Wasserbade vorsichtig erwärmt, so scheidet sich ein dunkles Öl ab, das jedoch auch nicht in der Kältemischung erstarrt und so schnell verharzt, dass sich mit pyridinhaltigem Wasser keine kristallisierenden Produkte ausziehen liessen. Bei einem anderen Versuche wurde daher die Mischung nicht erwärmt, sondern nach 18-stündigem Stehen mit Wasser gefällt, das Öl mit Äther aufgenommen, der ätherische Auszug mit 10%iger Essigsäure dreimal gewaschen, mit Natriumsulfat unter Zusatz von Calciumkarbonat getrocknet und zuletzt im Vakuum verdunstet. Es blieb ein rotbraunes Öl zurück in beinahe derselben Menge wie das angewandte Methylphenylhydrazin. Das Öl wurde analysiert und zeigte dabei einen Stickstoffgehalt von 17,8%, während für Methylphenylpentosazon $(C_7H_8N_2)_2C_5H_8O_3$ 15,8% berechnet wird. Das Methylphenylhydrazin selbst enthält 23.0% N und es ist demnach wahrscheinlich, dass ein Gemenge mit niedrigeren Osazonen vorlag.

Jedoch ist unzweifelhaft nachgewiesen, dass das Hauptprodukt der Kondensation des Formaldehyds mit Calciumkarbonat eine Ketopentose ist, und allem Anschein nach Ketoarabinose.

Die Identität unseres Osazones mit *i*-Arabinosazon wurde noch durch folgende Mischprobe festgestellt: Das Präparat wurde mit reinem *l*-Arabinosazon Schmelzpunkt 160° (aus *l*-Arabinose, Kahlbaum) zusammenkristallisiert, wobei der Schmelzpunkt 159—161° gefunden wurde.

Ferner wurde versucht, das *p*-Bromphenylosazon darzustellen.

2 g des dicken, fast farblosen Sirups wurden mit 6 g *p*-Bromphenylhydrazin, 2 g Eisessig und 20 g Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Das bald abgeschiedene helle Öl erstarrte in der Kältemischung erst nach längerem Erhitzen

Digitized by Google

(6—8 Stunden) teilweise. Alkohol und Äther liessen eine geringe Quantität eines hellgelben Kristallpulvers zurück, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich war und bei langsamem Erhitzen bei 255—256° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmilzt. Nach der Analyse enthielt der Körper 11,7 % N; berechnet für $(C_6H_4BrN_2H)_2C_5H_8O_3$ 11,5 % N. Es liegt also hier ein noch unbekanntes *p*-Bromphenylosazon vor, welches indessen nicht wohl von unserem Hauptprodukt herstammen kann. Der Versuch, das Arabinose-*p*-Bromphenylosazon darzustellen, soll später wiederholt werden.

II. Mit Bleihydroxyd gewonnene Kondensationsprodukte.

Der nach LOBRY DE BRUYNS und A. VAN EKENSTEINS Vorschrift aus 4%iger Formaldehydlösung gewonnene Zucker gab bei mässigem Erwärmen mit essigsaurem Phenylhydrazin ein Osazongemenge, das beim Schütteln mit Wasser zum Teil kristallinisch, zum Teil aber als nicht erhärtendes Öl ausfiel. Dieses Rohprodukt, dessen Menge bis 150% des angewandten Formaldehyds betrug, lieferte nach Auslaugen und Waschen mit kaltem Benzol die Hälfte als kristallisiertes Osazon.

Durch Auskochen mit Wasser wurde eine geringe Menge eines empfindlichen Osazones gelöst, welches beim Trocknen an der Luft leicht verharzt und deshalb nach Abpressen wiederholt mit wasserfreien Äther behandelt wurde. Dann aus Benzol umkristallisiert, scheidet es sich in gelben, gallertartigen Flocken vom Schmelzpunkt c. 140° aus. Die Menge desselben reichte noch nicht zu einer Analyse hin. Vermutlich liegt hier dieselbe Verbindung vor, die in ähnlicher Weise aus dem Calciumkarbonat gewonnenen Reaktionsprodukt abgeschieden wurde.

Das Hauptprodukt wurde nun aus Benzol umkristallisiert und bestand fast ausschliesslich aus dem früher beschriebenen Pentosazon vom Schmelzpunkt 166° unkorr.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2028 g Substanz: 29,6 ccm N_2 (16° 754 mm)

$C_{17}H_{20}O_3O_4$	Ber. N	17,1
	Gef. N	17,1

Digitized by Google

Dieser Körper ist also identisch mit dem Hauptprodukt der Kondensation mit Calciumkarbonat.

Nach höher schmelzenden Komponenten, wie insbesondere α-Akrosazon, wurde in den nach beiden Methoden dargestellten Osazonen vergeblich gesucht.

LOEW hat die Endprodukte der Kondensationen, welche er mit Bleioxyd angestellt hat, wie es scheint, nicht eingehender untersucht. Dagegen macht dieser Verfasser die Angabe,[1] dass bei der Kondensation des Formaldehyds mit Blei und Magnesiumsulfat ein neuer Zucker, »Morfose», gebildet wird; dessen Einheitlichkeit ist jedoch keineswegs bewiesen. Die »Morfose» ist nur durch das Phenylosazon charakterisiert, welches nach LOEW bei 157° schmilzt und die Zusammensetzung eines Hexosazons $C_{18}H_{22}O_4N_4$ haben soll. In keinem Fall hat LOEW bei seinen Versuchen mit Blei und Bleisalzen ein Pentosazon isoliert.

Wird nach LOEW mit Kalk gesättigte Formaldehydlösung in der Kälte verzuckert und der Zucker in Osazone übergeführt, so erhält man ausser dem schwerlöslichen α-Akrosazon (Schmelzpunkt 210—216° nach FISCHER und PASSMORE) ein Gemenge niedrig schmelzender Komponenten, mit deren Aufteilung wir uns noch nicht näher beschäftigt haben.

Als Resultat unserer Untersuchung kann also angegeben werden, *dass bei der Kondensation des Formaldehyds mit Calciumkarbonat und mit Bleihydroxyd als fast einheitliches Endprodukt eine Ketopentose entsteht, welche aller Wahrscheinlichkeit nach Ketoarabinose ist.*

In chlorophyllhaltigen Pflanzenteilen ist ein derartiges Produkt nicht nachgewiesen worden. Nachdem es sich gezeigt hat, dass die Kondensation des Formaldehyds durch verschiedene Körper einheitlich geleitet werden kann, ergibt sich die Aufgabe, ein Kondensationsmittel zur einheitlichen Bildung von Hexosen zu suchen. Denn wenn auch das Auftreten von Glykose bei der Kohlenstoffassimilation in grünen

[1] Chemikerzeitung 23, 566 (1899).

Digitized by Google

Pflanzenteilen keineswegs nachgewiesen ist, so macht doch das Auftreten der Stärke als erstes Reserveprodukt die intermediäre Bildung einer Hexose bei der Assimilation in hohem Grade wahrscheinlich.

Stockholms Högskola.



Tryckt den 26 januari 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 16.

Meddelanden från Uppsala Kemiska Laboratorium.

Studier öfver amorfa fällningar II.

Om basiska salter af tvåvärda metalloxider.

Af

D. STRÖMHOLM.

Meddelad den 16 december 1905 af O. WIDMAN.

Vid mina föregående studier öfver amorfa fällningar[1] har jag undersökt sammansättningen af de fällningar, som uppkomma, när aluminium- eller kromhydrat fällas med amoniak ur salmiakhaltiga lösningar, som hålla ett magnesium-, kalcium- eller bariumsalt; det befanns, att ehuru saltartade kristalliserade föreningar (spinellider) äro kända, dessa amorfa fällningar dock ej hafva någon bestämd sammansättning, utan att koncentrationen af tvåvärd oxid i fällningen varierar kontinuerligt med koncentrationen af densamma i lösningen. Analoga förhållanden har förut BEMMELEN konstaterat vid en del fyrvärda oxider; för tennsyra, då den upptager syror, för mangandioxid, då den upptager alkalier ur lösningar; likaså W. BILTZ beträffande ett trevärdigt hydrat, nämligen för systemet ferrihydrat-arseniksyrlighet. Under dessa omständigheter föreföll det nödvändigt att företaga några revisionsarbeten på de basiska salternas område; dessa utgöras i många fall af amorfa fällningar och just i dessa fall finnas i litteraturen mångfaldiga skiljaktiga uppgifter angående sam-

[1] *Arkiv f. kemi, mineralogi och geologi.* Bd 2. N:o 9.

Digitized by Google

mansättningen, så att en förmodan, att ej konstanta kemiska föreningar föreligga, ej à priori syntes oberättigad. Jag vill i det följande meddela resultaten af en systematisk undersökning rörande de basiska karbonaten af bly, koppar, zink. och nickel, hvartill fogas en del notiser rörande amorfa basiska salter af starka syror.

Basiska karbonat af Pb, Cu, Zn, Ni.

Om man utgår från en vätska, som håller hydroxyl- och karbonatjoner och som står i jämvikt med metallhydrat, och sedan suksessivt ökar karbonathalten, så kan det tänkas, att bottenkroppen håller sig oförändrad, tills kvoten $\frac{[C_{\overline{OH}}]^2}{C_{C\overline{O}_3}}$ sjunkit till ett visst värde, som sedan en tid håller sig konstant, under det bottenkroppen upptager koldioxid; sedan håller sig en tid den senares sammansättning konstant, under det lösningens varierar o. s. v. I detta fall äro de basiska karbonaten att anse som konstanta kemiska föreningar, något som däremot icke är händelsen, i fall sammansättningen af bottenkropp och lösning variera kontinuerligt jämte hvarandra.

Jag iordningställde först stammlösningar af 1) natronlut, 2) natriumkarbonat och 3) natriumbikarbonat, hvilka alla hade noga samma alkalescens (0,995 normala); genom att blanda afmätta mängder af 1 och 2 eller af 2 och 3 erhöll jag en hel serie med hvarandra ekvivalenta alkaliska lösningar af varierande kolsyrehalt. Vidare bereddes lösningar af $Pb(NO_3)_2$, $Cu SO_4$, $Zn SO_4$ och $Ni SO_4$, och deras koncentrationer bestämdes genom analyser (det hade dragits försorg om, att koncentrationen låg i närheten af $0,_5$ normal). I flaskor å c:a 300 cm^3 blandades sedan 150 cm^3 kolsyrefritt vatten, 50 cm^3 af någon af de nämnda alkaliska kolsyrelösningarna och slutligen 50 cm^3 metallsaltlösning, hvarefter flaskan väl tillproppades och blandningen fick stå några dagar ofta omskakad. I allmänhet blandades i en särskild flaska 200 cm^3 vatten och 50 cm^3 af den alkaliska kolsyrelösningen, på hvilken blandning sedan en kolsyrebestämning företogs.

Efter en vecka hade i regeln jämnviktstillståndet tämligen nära uppnåtts, så att efter ytterligare en vecka blott obetydliga förändringar inträdde; blott vid nickelsalterna in-

Digitized by Google

trädde jämnvikten långsammare, hvilket gjort att resultaten här äro något osäkra.

Analyser på lösningen. Kolsyrebestämningen på lösningen anordnades på följande sätt; 50 (i nödfall 25) cm^3 fick rinna ner i en flaska på c:a 200 cm^3 rymd genom en öppning, som sedan tillslöts genom en glaspropp; på flaskan fanns dessutom tillsmält dels ett gasafledningsrör, dels ett glasrör, hvars öfre del var tämligen vid och befann sig öfver flaskan, den nedre delen, som var nästan kapillär, gick in i flaskan och nådde nästan till dess botten; mellan den vida och den smala delen, strax ofvanför det ställe, där glasröret gick in i flaskan, befann sig en kran; upptill kunde glasröret tillslutas med en glaspropp, som öfvergick i ett glasrör; i det förstnämnda glasröret fylldes en mer än tillräcklig mängd utspädd svafvelsyra; sedan alla glasproppar tätats med paraffin, öppnades kranen, så att svafvelsyran rann ner i flaskan, hvarefter luft en längre tid sögs igenom; luftströmmen gick först genom två flaskor med koncentrerad kalilut, så genom den ofvannämnda flaskan, vidare genom två torkkärl med koncentrerad svafvelsyra, slutligen genom vägda absorptionskärl för kolsyra; då det första af dessa, ett natronkalkrör, under ungefär 15 min. ej mer ökade i vikt, ansågs försöket färdigt. — I några fall bestämdes äfven lösningens alkalescens, som alltid var i det närmaste identisk med den beräknade. — Vid bly fanns i de mera alkalihydratrika lösningarna en del metallhydrat i lösning, som bestämdes som sulfat. Vid Cu och Ni (äfven Zn) fanns i starkt kolsyrehaltiga lösningar en del metall i lösning; denna bestämdes, dock fortsattes försöken blott så långt åt bikarbonathållet till, som denna metallhalt var minimal. Därför genomfördes ingen försöksserie med Mg, emedan här redan snart metallhalten i lösningen var mycket stor.

Fällningens sammansättning kunde nu beräknas. Dock var det vid mera bikarbonathaltiga lösningar möjligt, att en del kolsyra bortgått; sedan den klara lösningen analyserats, skakades i dylika fall det hela väl; på 50 cm^3 af slammblandningen gjordes en ny kolsyrebestämning, hvaraf fällningens sammansättning beräknades; blott om det visade sig, att på sin höjd helt obetydliga mängder kolsyra bortgått, användes försöket; i annat fall afbröts serien här.

Digitized by Google

Om fällningen uttvättades och analyserades, erhöllos i allmänhet värden, som icke öfverensstämde med de på ofvan anförda sätt beräknade; orsaken måste säkerligen sökas däri att fällningen ändrade sammansättning under isoleringsarbetet. Något upptagande af kolsyra iakttogs ej, något som à priori ej heller var att vänta, då alla karbonaten hade högt kolsyretryck; däremot visade det sig vid alla karbonat, som blott existerade i jämnvikt med bikarbonathaltiga lösningar, d. v. s. med alla utom blyföreningarna, att de vid uttvättningen afgifvit kolsyra; blyföreningarna däremot, som dessutom voro mindre voluminösa och ej fordrade längre uttvättning, syntes ej sönderdelas; analyserna på de isolerade fällningarna hafva i de förra fallen blott den betydelsen, att de visa att fällningarna alltid blott bestodo af metalloxid och koldioxid (samt vatten).

Att utaf lösningens sammansättning beräkna kvoten $\frac{[C_{OH}]^2}{C_{CO_3}}$ har jag ej ansett nödvändigt; det visade sig nämligen, att sammansättning af fällning och lösning icke varierade kontinuerligt, utan att de språngvisa variationer, som äro utmärkande för kemiska föreningar, voro förhanden; men i detta fall var det enda, som i detta sammanhang intresserade att konstatera, att kurvan hade denna form, självfva värdet af ofvannämnda kvot var utan betydelse.

Tabellerna. I första horisontalraden angifves (ekvivalent-) normaliteten af CO_2 i den ursprungliga lösningen, (emedan natronluten ej var alldeles kolsyrefri, stå dessa värden ej i något multipelt förhållande i de olika försöken), i den andra samma värde i den uppkomna lösningen, (så kommer vid bly normaliteten af PbO i den uppkomna lösningen). Därpå angifves mängden CO^2 uttryckt i ekvivalenter, som upptagits af fällningen beräknad på 1 liter reaktionslösning; i allmänhet har detta värde erhållits genom att draga värdet i andra raden från det i första; vid försöken med Pb har dock måst iakttagas, att en del metall i de 7 första försöken gått i lösningen; vidare äro de försök, som utmärkts med *, funna genom en särskild kolsyrebestämning på slammet, såsom ofvan beskrifvits. Slutligen angifves i den sista horisontalraden molekylarförhållandet $CO_2 : MeO$ i fällningen.

Digitized by Google

Basiska blykarbonat. Ur 50 cm^3 af den använda blynitratlösningen erhölls 3,9063 g. Pb SO_4, pr liter reaktionslösning således 0,10293 ekv. PbO.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
CO_2 i urspr. lösn.	0,02300	0,05691	0,07864	0,09037	0,10700	0,12327	0,13955	0,15573	0.17191	0,18809	0,20427
» i slutliga »	0,02336	0,02345	0,02273	0,03173	0,04773	0,06264	0,07400	0,08782	0,09518	0,09346	0,10282
PbO i » »	0,01505	0,01363	0,01174	0,00574	0,00273	0,00121	0,00042				
CO_2 på 0,10293 ekv. PbO i fälln.	0	0,03857	0,05746	0,06210	0,06088	0,06135	0,06582	0,06791	0,07673	0,09463	0,10145
CO_2 : PbO i fälln. 1 : . . .		2,669	1,791	1,657	1,691	1,678	1,564	1,516	1,341	1,088	1,014

Digitized by Google

Då de ursprungliga alkaliska lösningarna voro 0,199 normala, bli de uppkomna (frånsedt blyhydrathalten i de alkalirikare) 0,096 normala. — Fällningarna voro i alla fallen äfven efter längre stående under moderluten amorfa, i 2 och 3 gulnade de småningom och små fläckar af blyoxid utskillde sig. Förloppet blir följande, som med lätthet kan uttagas ur tabellen äfven utan upprättande af ett diagram. I jämnvikt med mycket alkalirika lösningar står alldeles kolsyrefritt *blyhydrat* (1). Vid en något högre kolsyrehalt uppträder dessutom ett basiskt karbonat (2 och 3) (dock håller sig väl kolsyrehalten, men ej blyhalten i lösningen konstant). Så ligger detta mest basiska karbonat rent på bottnen (4, 5 och 6); det har sammansättningen *5 PbO, 3* CO_2, något som äfven bekräftas af analysen, i det 1,3060 g. gaf 1,1351 g. PbO och 0,1372 g. CO_2 (och 0,0371 g. H_2O); $PbO : CO_2 = 1{,}64 : 1$. Så kommer ett nytt karbonat till (7), som vid 8 ligger rent på bottnen; det är *3 PbO, 2* CO_2; analys på 1,2815 g. gaf 1,1025 g. PbO och 0,1451 g. CO_2 (0,0369 g. H_2O); $PbO : CO_2 = 1{,}5 : 1$. Vid 9 och 10 ligga åter blandningar på bottnen och vid 11 slutligen rent *blykarbonat*, som alltså är i jämnvikt med en 0,1 normal sodalösning.

Det synes alltså, att två basiska salter af mycket närstående sammansättning utskillde sig; det minst basiska har den formel, som i allmänhet angifves för blyhvitt, ehuru äfven talrika analyser, som föra till något andra formler, finnas publicerade. Jag har förut[1] försökt framställa det mest basiska karbonatet af bly; som jag ej hade någon tillförlitlig indikator att angifva, när inverkningen var slut, kunde jag dock ej anse resultatet slutgiltigt, och i självfva verket synes af ofvanstående siffror, att den då angifna formeln 7 PbO, 4 CO_2 bör ändras till en något mindre basisk, *5 PbO. 3* CO_2.

Basiska kopparkarbonat. I 50 cm^3 af den använda kopparsulfatlösningen fanns 0,9568 g. CuO, pr liter reaktionslösning således 0,09641 ekv. CuO.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CO_2 i urspr. lösn.	0,10600	0,11464	0,12518	0,13800	0,15573	0,16863	0,17918	0,19309	0,20[illegible]
» i slutliga »	0,10336	0,11264	0,11991	0,12673	0,12573	0,13373	0,14473	0,15646	0,16[illegible]
» i fälln. . .	0,00264	0,00200	0,00527	0,01127	0,03000	0,03490	0,03445	0.03663	*0,04[illegible]
CO_2 : CuO i fälln.	1 :					2,762	2,799	2,632	2,394

[1] *Z. anorg. Ch. 38*, 446.

Digitized by Google

De uppkomna lösningarnas alkalescens var 0,103 normal. — I jämnvikt med en 0,1 normal sodalösning finna vi i 1 *kopparhydrat,* som äfven existerar tillsammans med de redan bikarbonathaltiga lösningarna 2 och 3; hydratet håller dock i alla fallen små mängder koldioxid. Ett basiskt salt urskiljer sig först, då de 0,1 normala lösningarna hålla öfver 20 % bikarbonat (4 och 5); fällningarna voro blå eller i 4 och 5 grönblå, mörknade småningom, 5 antog först efter längre tid en gråaktig anstrykning. Ett enhetligt basiskt salt ligger på bottnen i 6, 7 och 8, grönblått, voluminöst, fullständigt amorft; mörknar ej. Formeln ligger mellan 5 : 2 och 3 : 1, torde vara *8 CuO, 3* CO_2 eller något däromkring. Vid uttvättning började substansen mörkna, ett tecken att hydrat utskilt sig, analysen gaf också ett betydligt högre förhållande CuO : CO_2 (omkring 3 : 1). I 9 tyckes det som om ett nytt salt börjat utskilja sig. — De kolsyrehaltigaste lösningarna höllo minimala kvantiteter koppar löst. — Längre åt bikarbonathållet har ej undersökningen kunnat fortsättas; först uppkommo väl amorfa fällningar, under det koppar stannade i lösning, men efter någon tid utskillde sig en grön substans, senast i den lösning som följde närmast 9; efter någon tid hade den voluminösa massan ersatts af ett tunt skikt af ett grönt pulver, som under mikroskopet visade sig bestå af små afrundade kristaller; lösningarna voro nu kopparfria. Analys å sistnämnda substans: 0,4789 g. gaf 0,3307 g. CuO (69,05 %), 0,0934 g. CO_2 (19,51 %) och 0,0541 g. H_2O (11,30 %). (CuO : CO_2 : H_2O = 1.97 : 1 : 1,415.) Enligt GRÖGER[1] är formeln *6 CuO, 3* CO_2, *4* H_2O.

Angående amorfa basiska kopparkarbonat finnas i litteraturen många stridande uppgifter; senast har ämnet behandlats af GRÖGER (l. c.), som ej anser att för de mera basiska någon bestämd formel kan angifvas (för mindre basiska, som sedan öfvergå i det gröna malakitkarbonatet, uppgifver han formeln 8 CuO, 5 CO_2, 7 H_2O); fällningarna blefvo genast affiltrerade och analyserade.

Basiska zinkkarbonat. I 50 cm^3 af den använda zinksulfatlösningen fanns 1,0507 g. ZnO, pr liter reaktionslösning alltså 0,10324 ekv. ZnO.

[1] *Z. anorg Ch. 24,* 127

Digitized by Google

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CO_2 i urspr. lösn.	0,05718	0,10600	0,11464	0,13800	0,15573	0,16863	0,19309	0,20427	0,2522
» i slutliga »	0,05709	0,09991	0,10218	0,10709	0,11464	0,12782	0,15245	0,16400	0,2031
» i fälln. . . .	—	0,00609	0,01246	0,03091	0,04109	0,04081	0,04054	0,04027	*0,0415
CO_2 : ZnO i fälln. 1 :			8,286	3,340	2,513	2,530	2,547	2,564	2,485

Alkalescensen i de uppkomna lösningarna blir 0,096 normal. — I jämnvikt med en 0,1 normal sodalösning står *zinkhydrat*, som upptagit spår af koldioxid (2). Huru kurvan mellan 2, 3 och 4 egentligen är gestaltad, kan ej säkert sägas; antingen är den i början lutande till dess ett bestämdt basiskt salt i 4 blir inblandadt, CO_2 fördelas således mellan lösning och fällning, eller också ligger i 3 ett homogent mycket basiskt salt på bottnen. I 4 ligga säkert två substanser på bottnen, i 5—9 ligger ett och samma basiska karbonat *5 ZnO, 2* CO_2 utskilt, som således i 9 står i jämnvikt med 0,1 normal bikarbonatlösning. Alla fällningar äro ytterst voluminösa, så att i en del fall prof ej kunde tagas; ännu 9 var efter flera veckors stående fortfarande alldeles amorft; alla lösningarna voro zinkfria. Vid försök med mera kolsyrehaltiga lösningar än 9 voro de amorfa fällningarna ostabila och ersattes efter någon tid med ett tunt skikt af ett kristallpulver, som i alla fallen under mikroskopet visade sig bestå af små taflor med kvadratisk begränsning; inblandade voro en del större kristaller; analys gaf ett förhållande CO_2 : ZnO, som närmade sig 1 : 1. I själfva verket är enligt KRAUT[1] de små kristallerna *ZnO*, CO_2, H_2O de stora kristallerna Na_2O, *3 ZnO, 4* CO_2 *3* H_2O.

Utom en mångfald äldre olikartade uppgifter angående amorfa basiska zinkkarbonat finnes en nyare undersökning af KRAUT (l. c.); de resultat, som han enligt helt andra metoder fått, bekräftas i de delar som äro jämförliga utaf mina värden.

Basiska nickelkarbonat. I 50 cm^3 af nickelsulfatlösningen fanns 0,8824 g. NiO; pr liter reaktionslösning alltså 0,09452 ekv. NiO.

[1] *Z. anorg. Ch. 13,* 1.

Digitized by Google

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
CO_2 i urspr. lösn.	0,10700	0,12327	0,13955	0,14764	0,15573	0,17191	0,18809	0,19345	0,20427	0,23009	0,25227	0,29437
» i slutliga »	0,09946	0,11200	0,12118	0,12255	0,12491	0,13564	0,14673	0,15073	0,16000	0,17655	0,17909	0,21782
» i fälln.	0,00754	0,01127	0,01837	0,02509	0,03082	0,03627	0,04136	0,04272	0,04427	*0,05354	*0,07055	*0,07462
CO_2 : NiO i fälln. 1 : . .		8,387	5,145	3,767	3,067	2,606	2,285	2,213	2,135	1,765	1,340	1,267

Digitized by Google

Alkalescensen i de uppkomna lösningarna var 0,105 normal. — Emedan jämnvikterna här inställde sig mycket långsamt, är det svårt att få en i detalj alldeles tillförlitlig uppfattning af förloppet; hufvudsaken är dock säker, att kurvan liksom vid de öfriga metallerna förlöper språngvis, utom möjligen strax i början. Angående första delen af kurvan herrskar nämligen samma osäkerhet som beträffande zinkkarbonatet och uteslutet är ej att i 2 ett högsta basiskt salt ligger utskilt. I 1 och i ändå mera alkaliska lösningar ligger hydrat på botten; i 3 och 4 ligga två substanser på bottnen; sedan torde man få antaga i 5 ett basiskt salt med helt litet existensområde, hvars sammansättning då skulle ligga i närheten af $3\ NiO,\ CO_2$. I 7—9 måste antagas att ett och samma salt ligger på bottnen; sammansättningen i 7 visade sig konstant under det 9 alltjämt afgaf koldioxid till lösningen; skulle det antagas att i 7 jämnvikt var uppnådd, blefve sammansättningen ungefär $9\ NiO,\ 4\ CO_2$. I 10 och 11 ligga blandningar på bottnen, i 12 ett enhetligt salt, som har sammansättningen $5\ NiO,\ 4\ CO_2$, (lösningen ännu knappt nickelhaltig); detta torde hafva ett långt existensområde bortåt mera kolsyrerika lösningar till, då alltjämt likartade amorfa fällningar utskilja sig under allt mera nickelhaltiga lösningar, men undersökningen kan ej föras längre, emedan mycket koldioxid bortgår; att isolera fällningarna går ej, då de vid uttvättning mycket lätt förlora koldioxid och gifva alldeles för låga, varierande CO_2-halter. — Fällningen är i alla fällen amorf, voluminös, i 1 och i någon mån i 2 gulgrön, så i 3—9 gräsgrön, sedan ljusgrön.

Notiser öfver några basiska salter af starkare syror.

Sedan det visat sig, att ännu kolsyran ger amorfa basiska salter af bestämd sammansättning, var det tämligen säkert, att detsamma skulle gälla äfven för starkare syror så mycket mer, som här litteraturuppgifterna i allmänhet äro mera bestämda. — Jag har utfört en del försök på det sätt att till lösningar af ett metallsalt af växlande koncentration satts en alltid lika mängd kolsyrefri natronlut, otillräcklig att utfälla all metall som hydrat; efter några dagar har lösningens kvarvarande metallhalt bestämts; i några prof har des-

Digitized by Google

utom fällningen uttvättats och analyserats. Här anföres blott den längsta af serierna; i de andra fallen har serien varit likartad, ehuru stundom ej så väl konstant. — Alla tal äro omräknade på 1 literlösning; den tillsatta natronluten uppgick i alla fallen till 0,0387 ekv.

Kopparsulfat.

	1	2	3	4	5	6
CuO i urspr. lösn. . . .	0,04890	0,07334	0,09779	0,12224	0,14668	0,19557
» i slutliga »	0	0,02156	0,04623	0,07040	0,09523	0,14382
» i fälln.	0,04890	0,05178	0,05156	0,05184	0,05145	0,05175

I 2—6, där fällningen var ljust blågrön, amorf, låg en och samma förening på bottnen med i medeltal 0,0517 ekv. CuO; som 0,0387 ekv. NaOH tillsatts, blir i fällningen basiskt CuO : totalmängd CuO = (0,0387 : 0,0517) = 1 : 1,33, sammansättningen alltså 4 CuO, SO_3; analys à 0,7630 g. gaf 0,5195 g. CuO (85,67 %) och 0,3913 g. Ba SO_4 (17,58 % SO_3); CuO : SO_3 = 3,9 : 1, alltså det vanliga i litteraturen uppgifna basiska sulfatet *4 CuO, SO_3*. — I 1 var lösningen fri från koppar och alldeles neutral; fällningen var blå, efter en dag visade sig svarta punkter och snart blef hela massan grå. Det synes mig efter allt att döma, som om detta mörknande är ett kriterium på, att kopparhydrat finnes närvarande, och massan kan då knappast uppfattas annorlunda än som en blandning af hydrat med saltet 4 CuO, SO_3; något mera basiskt salt än detta torde alltså ej urskilja sig och dess existensområde räcker ända bort öfver de kopparrikaste af mig undersökta lösningarna.

Koppamitrat. Under lösningar med kopparhalt varierande från 0,075—0,199 normal låg en ljusblå voluminös fällning med konstant sammansättning; den höll i medeltal 0,05213 ekv. Cu. Basiskt CuO : totalmängd CuO = 1 : 1,35; det förelåg alltså det förut af flera författare omnämnda saltet *4 CuO, N_2O_5*.

Zinksulfat. Under lösningar med zinkhalt varierande från 0,051—0,158 normal låg en hvit amorf fällning med konstant sammansättning, i medeltal 0,05233 ekv. Zn. Basiskt ZnO : totalmängd ZnO = 1 : 1,35; analys à 0,7078 g. gaf 0,4579 g. ZnO (64,69 %) och 0,3188 g. Ba SO_4 (15,44 % SO_3), ZnO : SO_3 = 4,1 : 1. Fällningen var alltså det länge bekanta saltet *4 ZnO : SO_3*.

Digitized by Google

Nickelsulfat. Under lösningar, hvilkas nickelhalt varierade från 0,051—0,152 normal låg en ljusgrön massa, hvars sammansättning var tämligen konstant, i det den i medeltal höll 0,0478 ekv. Ni. Basiskt NiO : totalmängd NiO = 1 : 1,23; analysen å 0,7040 g. gaf 0,4378 g. NiO (62,19 %) och 0,2216 g. Ba SO_4 (10,76 % SO_3), NiO : SO_3 = 6,3 : 1; sammansättningen torde vara *6 NiO, SO_3*. En fällning med en lägre nickelhalt 0,0439 låg under en lösning som ännu höll nickel, nämligen 0,006 normal (något som beaktades vid uttvättning af analysmaterial), under det en fällning med nickelhalten 0,0415 låg under en nickelfri lösning; säkerligen existerar således ett ännu mera basiskt salt.

Koboltsulfat; under lösningar, hvilkas kobolthalt varierade mellan 0,043—0,155 normal låg en mörkgrön, ytterst voluminös massa; dess sammansättning visade en svag gång, som dock möjligen torde kunna bero på att kobolthalten hos stammlösningen blifvit något felaktigt bestämd; med korrektion gjord under en sådan förutsättning blir kobolthalten i medeltal 0,047. Basiskt CoO : totalmängd CoO = 1 : 1,22; analysen å 0,6558 g. gaf 0,3328 g. Co (64,51 % CoO) och 0,2242 g. Ba SO_4 (11,72 % SO_3); CoO : SO_3 = 5,9 : 1. Formeln blir alltså *6 CoO, SO_3*.

Angående de basiska salternas systematisering har jag förut[1] uppställt ett förslag, som enklast kan återgifvas med följande schema (för en tvåvärdig metall):

1) positiv radikal Me^{II}: $Me^{II}<^{OH}_{X}$ eller anhydrid häraf;

2) positiva radikalen komplex, uppkommen därigenom att Me adderat molekyler MeO:

2 a. $[Me(MeO)_n]^{II}<^{OH}_{X}$ eller anhydrid däraf;

2 b. $[Me(MeO)_n]^{II}=X_2$;

3) slutligen finnas en del salter af mera komplicerad sammansättning, tills vidare skrifna som additionsprodukter af enklare salter.

Emedan det befanns, att i en påfallande stor mängd blysalter, om formeln skrefs $(PbO)_n\ PbX_2$, antalet blyatomer var

[1] *Z. anorg. Ch. 38,* 453.

Digitized by Google

jämt, antogs att typerna 2 a (och 1) voro synnerligen gynnade; en närmare bekantskap med starka syrors basiska salter med andra tvåvärda metaller styrker i hög grad denna förmodan. 2 b, till hvilken blott få blysalter, sannolikt af en gränstyp, behöfde föras, behöfver ej anlitas för de här påträffade salterna; (i förbigående kan anmärkas att af i litteraturen angifna föreningar det hufvudsakliga är en del kvicksilfverföreningar som måste föras hit). Karbonaterna däremot kunna tillsvidare ej systematiseras (d. v. s. de föras till 3); skall en systematisering med anslutning till det gifna skemat en gång med fördel kunna genomföras, torde det sannolikt ske på det sätt, att som beståndsdel i den komplexa positiva radikalen antages ej blott MeO utan äfven $MeCO_3$.

Arbetets hufvudresultat kan sammanfattas sålunda: De här behandlade metallerna gifva såväl med starkare syror som ännu med kolsyra amorfa basiska salter, som äro väl definierade kemiska individ.



Tryckt den 3 februari 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

INNEHÅLL.

Utgifvet den 12 februari 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google



L Soc 4321.42



ARKIV

FÖR

KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI

UTGIFVET AF

K. SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIEN I STOCKHOLM

BAND 2

HÄFTE 3

UPPSALA & STOCKHOLM
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

BERLIN
R. FRIEDLÄNDER & SOHN
11 CARLSTRASSE

LONDON
WILLIAM WESLEY & SON
28 ESSEX STREET, STRAND

PARIS
LIBRAIRIE H. LE SOUDIER
174 BOULEVARD S:T GERMAIN

1906

Digitized by Google

Die Publikationen »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» sowie »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», von welchen bz. 59 und 28 Oktav-Bände erschienen sind, wurden mit dem Jahr 1902 eingestellt. An deren Stelle werden vier verschiedene Fachschriften und ein Jahrbuch von der Akademie herausgegeben unter folgenden Namen:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Dagegen werden die »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar» 4:o, nach wie vor und zwar nach dem bis jetzt befolgten Plane erscheinen.

The publication of »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» and »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», of which 59 and 28 octavo-volumes respectively have been issued, will not be continued. A yearbook and four publications, dealing with special branches of science, will be published instead. These four publications are named:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

The »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», 4to, will continue to be issued on the same plan as hitherto.

A partir de l'année 1903 le »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» ainsi que le »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», dont 59 et 28 volumes ont été publiés, cesseront de paraître. Ces deux publications seront remplacées par quatre différents recueils spéciaux et par un annuaire. Les quatre recueils seront intitulés:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Les »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», ou Memoires in quarto, continueront à paraître comme par le passé.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 17.

Über die Deduktion der stöchiometrischen Gesetze.

Von

CARL BENEDICKS.

Mitgeteilt am 10. Januar 1906 durch H. G. SÖDERBAUM und S. ARRHENIUS.

Die Faraday-Vorlesung »Elemente und Verbindungen», die Professor OSTWALD [1] vor zwei Jahren in der Royal Institution zu London hielt, besitzt in hohem Grade das grosse Verdienst eines Vortrages: zu näherem Nachdenken anzuregen. Auch sind Meinungsäusserungen über den Inhalt dieses Vortrages nicht ausgeblieben: bei der Wiederholung desselben auf der Versammlung der Bunsen-Gesellschaft zu Bonn [2] wurden einige Einwände erhoben, die bei der späteren Veröffentlichung des Vortrags [3] zu einem Zusatz Anlass gegeben haben. Kurze kritisierende Bemerkungen liegen von CANNIZZARO [4] und L. HENRY [5] vor, eine eingehendere Analyse hat NASINI [6] gegeben.

Nachdem die genannten Forscher sich zu der Frage geäussert haben, möchte es unnötig erscheinen, mit weiteren Äusserungen hervorzutreten, aber inanbetracht der grossen und allgemeinen Bedeutung des Gegenstandes — OSTWALD

[1] J. Chem. Soc. London 85 (1904), 506; Chem. News. 89 (1904), 220.
[2] Z. f. Elektrochemie 10 (1904), 572.
[3] Elemente und Verbindungen. Leipzig, Veit & Comp., 1904; Journal de chimie physique 2 (1904), 377.
[4] Rendiconti della Società chimica di Roma 2 (1904), 128.
[5] Bull. Acad. roy. Belgique 1904, 975.
[6] Memorie della R. Accad. dei Lincei [5] 5 (1905), 119. [Ref.: Phys. Chem. Centralblatt 2 (1905), 516.]

Digitized by Google

giebt an, auf Grund der chemischen Dynamik sei es möglich, ohne weitere Voraussetzungen die stöchiometrischen Grundgesetze abzuleiten — sei es mir hier erlaubt, einige Betrachtungen bezüglich dieser Frage anzustellen.

I.

Das Problem, das uns beschäftigt, kann in Kürze folgendermassen formuliert werden:

Gegeben ist: eine Reihe chemischer Erfahrungen, die man seit langem in drei »stöchiometrischen Gesetzen» zu resümieren für geeignet befunden hat: dem Gesetz der konstanten Zusammensetzung, dem Gesetz der Verbindungsgewichte und dem Gesetz der multiplen Proportionen.

Gesucht wird: ausgehend von der einen oder anderen Voraussetzung, diese rein empirischen Gesetze *theoretisch zu deduzieren.*

Die *Voraussetzungen*, die für eine solche Deduktion in Frage kommen können, müssen entweder 1. von spezieller, sei es auch hypothetischer, aber einfacher und handlicher Natur sein — wie die Atomhypothese, oder 2. sich auf eine chemische Erfahrung gründen, die, soweit wir finden können, *unabhängig* ist von der chemischen Erfahrung, die bereits in den stöchiometrischen Grundgesetzen resümiert worden ist; oder schliesslich 3. von einer solchen allgemeinen Natur sein, dass ihre Richtigkeit auf anderen Wissenschaftsgebieten anerkannt ist.

Dagegen kann *nicht* — dies ist besonders zu betonen — als Voraussetzung für die Deduktion eine chemische Erfahrung angewendet werden, die bereits in den stöchiometrischen Gesetzen resümiert worden ist oder damit in engem Zusammenhang steht, denn das würde einen *circulus vitiosus* bedeuten.

In die erste Kategorie anwendbarer Voraussetzungen fällt, wie erwähnt, die Atomhypothese. Auf keine direkte Erfahrung gestützt, hat sie ja ihre hauptsächlichste Existenzberechtigung in dem ausserordentlich grossen Nutzen, den sie der Chemie in vielen Hinsichten gebracht hat und noch bringt; die

Digitized by Google

stöchiometrischen Gesetze lassen sich ja mit Leichtigkeit aus der Atomhypothese deduzieren.[1]"

Das im Wesen der Wissenschaft begründete Streben, *soweit als möglich* alle hypothetischen Begriffe auszuschliessen, hat es natürlich bewirkt, dass man lange versucht hat, die Notwendigkeit der stöchiometrischen Gesetze aus Voraussetzungen allgemeiner Natur (der dritten Kategorie) zu deduzieren. Dies ist jedoch, wie OSTWALD[2] hervorhebt, völlig vergeblich gewesen, und er sucht daher nun die Deduktion auf Voraussetzungen zu gründen, die der oben erwähnten zweiten Kategorie angehören, wie das mit der chemischen Dynamik der Fall ist. Gelingt die Deduktion, so würde sie ja auch in diesem Fall einen wesentlichen Fortschritt bedeuten. Es sei betont, dass hiermit keineswegs die Atomtheorie überhaupt überflüssig gemacht werden würde — man hat ohne Recht diese Behauptung in OSTWALDS Vortrag hineinlegen wollen —, denn diese verbreitet Klarheit über ein weit ausgedehnteres Gebiet, als die drei stöchiometrischen Gesetze es umfassen. Die Frage nach der Entbehrlichkeit der Atomhypothese überhaupt ist ein späteres Glied der Entwickelung, noch handelt es sich vorläufig, wie das Problem formuliert worden, nur um ihre Entbehrlichkeit für die Deduktion der stöchiometrischen Gesetze.

II.

Was zunächst das Gesetz der konstanten Proportionen betrifft, so sucht OSTWALD ihre Notwendigkeit durch eine längere Betrachtung zu deduzieren, die sich auf die Begriffe des Gleichgewichts, der Phase und der Hylotropie, auf die Zusammensetzbarkeit von Lösungen u. s. w. gründet. Es liegt nicht innerhalb des Zwecks dieser Zeilen, die genannte Betrachtung, die mehrere Punkte von bedeutendem Interesse aufweist, näher zu prüfen, umsomehr als ich dem Endergebnis

[1] Es liegt offenbar ein völliges Missverständnis vor, wenn CANNIZZARO und mit ihm L. HENRY OSTWALD die Behauptung zuschreiben, die stöchiometrischen Gesetze seien nur mit Hülfe der Atomhypothese erhalten worden. Diese Gesetze sind ja völlig empirisch und unabhängig von speziellen Hypothesen, etwas anderes kann niemand behaupten; was OSTWALD mit Recht betont, ist, dass ihre *theoretische Deduktion* bisher nur mit Hülfe der Atomhypothese möglich gewesen.

[2] Elem. u Verb., S. 9.

Digitized by Google

zustimmen muss: »die Art, wie man experimentell ein chemisches Individuum herstellt, bringt die Konstanz der Zusammensetzung mit Notwendigkeit mit sich».

Demgegenüber hat NASINI[1] angemerkt, dass die Definition des chemischen Individuums, die OSTWALD anwendet (ein chemisches Individuum liegt vor, wenn ein Körper über ein endliches Gebiet von Temperaturen und Drucken »hylotrope»[2] Phasen bildet), nicht korrekt ist, denn sie lässt sich auch auf eine homogene Mischung optischer Antipoden anwenden. Wenn auch diese Anmerkung an sich berechtigt ist, muss man doch zugeben, dass sie hier ohne Bedeutung ist, wo es sich um die stöchiometrischen Gesetze handelt, denn diese stehen ganz ausserhalb des Begriffs der optischen Antipoden.

Grössere Bedeutung ist der Bemerkung NASINIS zuzuerkennen, dass in dem Begriff der Hylotropie bereits der Begriff unveränderlicher Verhältnisse liegt. Diese Bemerkung berührt sich enge mit einem Einwande, zu dem man meines Erachtens leicht hingeführt wird: OSTWALDS Darstellung hat den Charakter einer Demonstration, nicht einer Deduktion. Um dieses näher zu beleuchten, seien folgende Betrachtungen erlaubt.

Voraussetzung für alle chemische Forschung ist, dass man zwei Körper als dasselbe »chemische Individuum» identifizieren zu können glaubt. Dies schliesst ja in sich, dass man *mehrere* verschiedene Eigenschaften untersucht, sie gleich gefunden hat, und daraus auf dem Wege der Induktion schliesst, dass *alle* Eigenschaften der beiden Körper gleich sind.

Wenn ich also zwei Substanzen als »reines Wasser» identifiziert habe, so ist es eine notwendige Folge dieses Identifizierungsprinzips, dass ich z. B. finden muss, dass die beiden Substanzen bei derselben Temperatur und demselben Druck dasselbe spezifische Gewicht haben, Dampf von demselben Druck, Lichtbrechungsvermögen geben, u. s. w., d. h. dass alle Eigenschaften, die ich untersuche, sich als gleich erweisen müssen. Demnach auch z. B. die *Eigenschaft*, von einer bestimmten Elektrizitätsmenge in zwei Gase mit bestimmtem

[1] Vgl. das Referat in Phys. Chem. Centralblatt 2 (1905), 516.

[2] Unter hylotropen Phasen versteht OSTWALD solche (z. B. reines Wasser und Wasserdampf), deren Eigenschaften sich nicht verändern, wenn ein grösserer oder geringerer Teil der einen in die andere übergeht.

Digitized by Google

Gewichtsverhältnis zerteilt zu werden, oder andere *Eigenschaften*, auf die man die Angabe der chemischen Zusammensetzung der Substanz gründet.

Als chemisches Individuum *bezeichnen* wir eine Substanz nur, sofern wir in verschieden behandelten Proben derselben keine einzige abweichende Eigenschaft haben feststellen können — ob nun diese Eigenschaft die Substanz an sich (physikalisch) betrifft oder sich auf das Verhalten gegenüber fremden Stoffen (chemisch) bezieht.

Dieses Verhältnis möge durch ein mehr augenscheinliches Beispiel veranschaulicht werden, wenn es auch nicht der Chemie angehört. Angenommen, ich glaube zwei Gegenstände, sagen wir zwei Gaslaternen, für identisch erklären zu können. Ich habe die Gleichheit in mehreren Beziehungen, wie Länge und anderen Dimensionen, Gewicht u. s. w. u. s. w. festgestellt und glaube hieraus den Schluss ziehen zu können, dass sie identisch sind. Eine notwendige Folge hiervon ist dann z. B. auch, dass ein konstantes Gewichtsverhältnis zwischen der Glasmasse der Scheiben und dem Eisen des Gestelles statthaben muss. Finde ich bei einer Kontrolle, dass dieses nicht bei den beiden Exemplaren der Fall ist, so zeigt dies nur, dass es unberechtigt gewesen, sie zu identifizieren; die Möglichkeit für einen solchen abweichenden Befund liegt nur darin, dass nicht genügend viele Eigenschaften zum Zweck der Identifizierung untersucht worden sind.

Es erscheint mir unnötig, näher auf diesen Punkt einzugehen, da das Resultat in jedem Fall gleichartig mit dem ist, das aus Ostwalds eingehenden Überlegungen hervorgeht, dass nämlich konstante Zusammensetzung eine notwendige Eigenschaft bei Körpern ist, damit die Experimentaltechnik sie als dasselbe chemische Individuum soll identifizieren können.

Die Atomtheorie ist daher, wie Ostwald angiebt, vollständig entbehrlich, um die experimentelle Notwendigkeit des Gesetzes der konstanten Zusammensetzung einzusehen; dieses dürfte in der Tat zunächst als eine Art Definition zu betrachten sein. Eine direkte *Erklärung* für die Existenz konstanter Zusammensetzung ist ja doch hiermit keineswegs gegeben.

Digitized by Google

III.

Um aus dem Gesetz der konstanten Proportionen das der *Verbindungsgewichte* abzuleiten, verfährt OSTWALD auf folgende Weise. Drei Elemente A, B und C werden als gegeben gedacht, welche sowohl paarweise untereinander zu binären Verbindungen, wie auch zu einer Verbindung ABC zusammentreten können, welch letztere der Einfachheit wegen als die einzige existierende Verbindung von A, B und C angenommen wird. Zunächst wird die Verbindung AB hergestellt, in welcher nach dem Vorhergehenden ein konstantes Gewichtsverhältnis zwischen A und B herrscht. Sodann wird AB mit C verbunden, sodass wir die Verbindung ABC erhalten; »zwischen beiden muss wieder ein ganz bestimmtes Gewichtsverhältnis bestehen, und setzen wir A gleich der Einheit, so haben wir für B und C gewisse Zahlen, die wir ihre Verbindungsgewichte in Bezug auf A nennen können.» Geht man statt dessen davon aus, dass man A mit C verbindet, sodass AC erhalten wird, so gilt das Gesetz der konstanten Proportionen auch hier; aus AC und B wird die ternäre Verbindung ACB hergestellt, die nach der Annahme mit ABC identisch ist und daher die Elemente in denselben Proportionen enthalten muss. »Hieraus folgt, dass AC nicht beliebig zusammengesetzt sein kann, sondern die Elemente A und C in demselben Verhältnis enthalten muss, wie sie sich aus der Synthese von ABC vermittelst AB und C ergeben haben. Man kann mit anderen Worten aus den beiden Bestimmungen der Verhältnisse A : B und AB : C das Verhältnis in der noch nicht untersuchten Verbindung AC vorausberechnen, und ebenso das Verhältnis der unbekannten Verbindung BC, indem man jedem der Elemente ein bestimmtes, etwa auf A als Einheit bezogenes Verbindungsgewicht zuschreibt. Die auf A bezogenen Verbindungsgewichte haben auch für solche Verbindungen Geltung, in denen A nicht vorkommt. Dies aber ist nichts anderes als das Gesetz der Verbindungsgewichte.»

Was man gegen dieses Räsonnement einzuwenden hat, ist, dass in ihm nicht bewiesen worden ist, dass das Gewichtsverhältnis A : B in der Verbindung AB dasselbe ist wie in der Verbindung ABC, oder mit anderen Worten, *dass das Gewichtsverhältnis A : B durch die Gegenwart eines fremden*

Digitized by Google

Stoffes C nicht beeinflusst wird. A priori liesse es sich sehr wohl denken, dass ein solcher Einfluss existierte.

In einem Zusatz zu seinem Vortrage sucht OSTWALD einen derartigen Einwand durch den Hinweis darauf zurückzuweisen, dass der Beweis hierfür in der experimentellen Tatsache läge, dass eine chemische Verbindung AB sich in der fraglichen Beziehung wie ein unzusammengesetztes Element verhält. Weil ein Element A »unverändert» sich mit C zu AC verbindet, muss, meint OSTWALD, da ein prinzipieller Unterschied nach seiner Darstellung zwischen einer Verbindung und einem Element nicht besteht, auch AB unverändert sich mit C zu ABC verbinden, *ohne dass ein Rest von A oder von B abgeschieden würde.*

Hiergegen ist Folgendes einzuwenden. Entweder wird diese experimentelle Tatsache auf eine mehr qualitative Weise genommen, als eine Erfahrung, dass eine chemische Verbindung AB im allgemeinen eine gewisse Stabilität hat wie ein Element; sie besitzt dann keine strenge Beweiskraft. Oder auch nimmt man diese experimentelle Tatsache als das Resultat einer detaillierten quantitativen Forschung; ohne weitere Auslegung findet man dann, dass wir die Summe von Wissen vor uns haben, die die empirische Grundlage der Stöchiometrie darstellt, und die wir aus logischen Gründen aus der Deduktion ausschliessen müssen. Es ist nämlich klar, dass wenn man behaupten kann, dass keine Reste von A oder B entstehen, wenn AB sich mit C zu ABC verbindet, dieses in den allermeisten Fällen eben darauf beruht, dass man AB und ABC analysiert hat und die Analysen ein konstantes Verhältnis A : B in beiden Fällen ergeben haben.

Das Vorkommen eines eventuellen »Restes» von A oder B, der ja durchaus nicht gross zu sein brauchte, würde wahrscheinlich in den meisten Fällen den Chemikern haben entgehen können, wie auch das oft äusserst geringe, aber doch faktische Vorhandensein der Dissoziationsprodukte einer Verbindung in den meisten Fällen nicht direkt nachgewiesen sein dürfte. In jedem Fall hätte OSTWALD zeigen müssen, dass unsere Kenntnis davon, dass derartige Reste nicht existieren, in irgendwie prinzipieller Weise sich von der Kenntnis der Fakta, die in den stöchiometrischen Gesetzen resümiert sind, unterscheidet. Da das nicht geschehen, ist der Hinweis auf eine logische Unvollständigkeit nicht unbefugt.

Digitized by Google

Der grösseren Anschaulichkeit halber hat OSTWALD selbst auf den engen Zusammenhang zwischen seinem Räsonnement in diesem Punkt und JEREMIAS BENJAMIN RICHTERS über ein Jahrhundert älterem hingewiesen: »RICHTER hat bekanntlich aus der Fortdauer der Neutralität bei der Wechselwirkung neutraler Salze den Schluss gezogen, dass bei dieser Wechselwirkung keiner der beiden Stoffe, aus denen man die beiden Neutralsalze bilden kann, nämlich weder Säure noch Basis im Überschusse entsteht, dass somit beide Stoffe sich nur nach bestimmten, nur von ihrer Natur abhängigen Masszahlen miteinander zu Neutralsalzen vereinigen.»

In dieser scharfsinnigen Beobachtung RICHTERS hat man indessen ganz einfach ein typisches Beispiel für die Erfahrung, die der Abfassung der stöchiometrischen Gesetze zu Grunde liegt; um das zu zeigen, brauche ich nur OSTWALDS eigene, eben in diesem Zusammenhang geäusserten Worte anzuführen, dass RICHTER mit dem erwähnten Verhältnis »das erste Beispiel des Gesetzes der Verbindungsgewichte entdeckt hat».[1]

OSTWALD sucht ferner seine Betrachtung durch ein Beispiel aus der theoretischen Kristallographie zu erleutern: aus dem Gesetz der Zonen, als erfahrungsmässig gegeben, kann man, wie bekannt, das Gesetz der rationalen Achsenschnitte als geometrische Notwendigkeit ableiten. Dies ist ja unbestreitbar, in Wirklichkeit aber unterscheidet sich diese Ableitung des Gesetzes der rationalen Achsenschnitte in erkenntnistheoretischer Hinsicht kaum von seiner rein empirischen Ableitung aus den kristallographischen Messungen; in beiden Fällen dürfte man von diesen Messungsergebnissen ausgehen.

Worum es sich in diesem besonders illustrativen Beispiel, als stöchiometrisches Analogon, im Grunde handelt, ist das Problem, die Notwendigkeit der kristallographischen Gesetze aus anderen Voraussetzungen als empirischen Messungsergebnissen ableiten zu können. Dies ist ja der Zweck gewesen, wenn man, ausgehend von molekularer Anschauungsweise, die verschiedenen Theorien regelmässiger Punktsysteme aufgestellt hat, aus denen dann die kristallographischen Gesetze theoretisch, wenn auch hypothetisch, abgeleitet werden können. Hierzu bietet ja die Atomtheorie eine nahe Entsprechung; die Entsprechung zur Ableitung der anderen kristallographischen

[1] Elem. u. Verb., S. 46.

Digitized by Google

Gesetze aus dem Gesetz der Zonen, an das OSTWALD sich besonders hält, fände sich z. B. in der »Ableitung« des Gesetzes der konstanten Proportionen aus dem empirisch gegebenen Gesetz der Verbindungsgewichte. Dieses enthält ja das erstere, gleichwie das Gesetz der Zonen, obwohl in weniger expliziter Form, das Gesetz der konstanten Winkel, bzw. rationalen Indices enthält.

Aus dem Angeführten geht hervor, dass OSTWALDS Ableitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte, wie er sie bisher dargestellt hat, in einem Punkt sich auf direkte stöchiometrische Erfahrung stützen dürfte. Nämlich da, wo es den Beweis gilt, dass das Gewichtsverhältnis A : B in AB dasselbe sein muss wie in ABC. Erst wenn dieses bewiesen, kann die Ableitung korrekt sein.

Es ist also nicht richtig zu behaupten, wie man es auf gewissen Seiten schon tut, OSTWALD sei seine von der Atomhypothese unabhängige Ableitung der stöchiometrischen Gesetze gelungen.

Kann man indessen aus diesem unbestreitbaren Mangel bei einer dem Prinzip nach bedeutungsvollen und originellen Leistung schliessen, dass der ganze Plan verfehlt sei? Ein solcher Schluss wäre natürlich unberechtigt.

Es ist ursprünglich die chemische Dynamik, welcher OSTWALD, wie er sagt, das Material zu seiner Ableitung entnimmt, und wo eben diese in einem Punkt sich auf eine der Stöchiometrie angehörige Erfahrung stützt, giebt sie sich dem Angriff preis. Wir wollen im folgenden einen Versuch wagen, zum Zwecke einer solchen Ableitung zur chemischen Dynamik zurückzukehren.

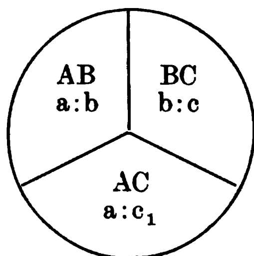
Es ist hier jedoch zunächst hinzuzufügen, dass, wie OSTWALD selbst betont, ein wesentlicher Teil der Ideen, die in OSTWALDS Vortrag enthalten sind, von WALD[1] herrühren. Dieser Verfasser hat auch eine Ableitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte aus den GIBBS'schen Gleichgewichtsgleichungen gegeben. Indessen hat NASINI für diese Ableitung nachgewiesen, dass bei näherer Prüfung in den Voraussetzungen selbst das sich wiederfindet, was bewiesen werden soll; dass auch OSTWALD WALDS Beweisführung unzureichend findet, ergiebt sich daraus, dass er sie in seinem Vortrage gar nicht erwähnt.

[1] Die Genesis d. stöchiom. Grundgesetze. Z. phys. Chem. 18 (1895) 337; 19 (1896), 607; u. a. Aufsätze ebenda.

Digitized by Google

IV.

Wir denken uns drei Elemente A, B und C gegeben, welche zu den binären Verbindungen AB, BC und AC zusammentreten können, unserer Annahme nach aber nicht mehr Verbindungen ergeben. Als Beispiel könnte man Lithium, Wasserstoff und Chlor nehmen. welche die drei Verbindungen LiH, HCl und LiCl ergeben.[1] Wir nehmen der Anschaulichkeit wegen an, dass die binären Verbindungen 3 feste (oder flüssige) Phasen bilden, welche paarweise und demnach auch alle drei im Gleichgewicht stehen. Es steht dies mit der Phasenregel in Übereinstimmung: wir haben drei unabhängige Komponenten A, B und C, drei feste oder flüssige Phasen, und dazu kommt eine gemeinsame Gasphase; das System muss also bei einer Serie von Temperaturen im Gleichgewicht sein können. Die Zusammensetzung der drei Verbindungen, deren jede in Übereinstimmung mit dem Gesetz der konstanten Proportionen, von dem wir nun ausgehen, konstante Zusammensetzung hat, wird durch die Grössen a b c und c_1 ausgedrückt, sodass das Verhältnis zwischen den Gewichten von A und B in AB $=$ a : b gesetzt wird (wo die eine Zahl willkürlich ist), in BC wird das Verhältnis B : C $=$ b : c gesetzt (wo b dem vorigen b gleichgesetzt ist, und in AC A : C $=$ a : c_1 (wo a dem vorigen a gleichgesetzt ist). Das Gesetz der Verbindungsgewichte besagt, dass $c = c_1$, was also zu beweisen wäre.



Wir denken uns nun AB für sich, allein in einer geschlossenen Hülle, in Gleichgewicht mit seiner Gasphase. Diese, deren Existenz anzunehmen man stets berechtigt ist, muss dieselbe Zusammensetzung haben wie AB; es gehört nämlich zu den Merkmalen eines chemischen Individuums, dass es dieselbe Zusammensetzung in verschiedenen Phasen hat, wie OSTWALD es dargelegt hat.

Zu einem, wenn auch geringen Teil muss dieses Gas AB als in A + B gespalten, »dissoziiert», gedacht werden. Diese Annahme, die oft in der chemischen Dynamik gemacht wird,

[1] Andere derartige mehr oder weniger schwer zugängliche Systeme wären z. B. NaBr, BrCl, NaCl; CaH_2, H_2O, CaO; TiC, CO, TiO; Li_3H_3, H_3N, Li_3N; SiC, CO_2, SiO_2.

Digitized by Google

besagt nur, dass, wenn zwei Elemente A und B zu AB sich verbinden, dies nicht ganz vollständig geschieht (wie z. B. TORBERN BERGMAN annahm). Sie wird gut durch eine Erfahrung gestützt, die kein Material zur Aufstellung der stöchiometrischen Gewichtsgesetze geliefert hat; diese können als gültig gedacht werden, ob die Verbindung zweier Elemente vollständig ist oder nicht. Die Gewichtsmengen von freiem A und freiem B müssen sich nun wie a : b verhalten, da sonst die ganze Gasphase nicht diese Zusammensetzung haben könnte.

Auf die gleiche Weise wird, wenn BC für sich angenommen wird, über demselben sich ein Gas BC finden, teilweise in B + C im Gewichtsverhältnis b : c gespalten.

Damit nun, in Übereinstimmung mit der Annahme, AB und BC unter einander im Gleichgewicht sollen sein können, muss die Menge freies B in der Gasphase oder, wie wir sagen können, der Partialdruck von B in Gleichgewicht sowohl mit AB wie mit BC stehen. Es ist dies dasselbe Prinzip wie z. B. das folgende physikalische: damit Eis und eine wässerige Lösung im Gleichgewicht sein sollen, muss der Partialdruck des Wasserdampfs über dem Eise ebenso gross sein wie sein Partialdruck über der Lösung, sonst würde Überdestillation zu der Phase mit geringstem Partialdruck stattfinden. Dieses Prinzip ist ferner mit der ganzen chemischen Dynamik verwoben und wird durch eine grosse Menge nicht (nachweisbar) stöchiometrischer Erfahrung gestützt; als Beispiel sei NERNSTS [1] Berechnung des Zusammenhanges zwischen der Dissoziation des Wasserdampfes und derjenigen des Kohledioxyds angeführt, wobei er davon ausgeht, dass die geringe Menge Sauerstoff, die durch Dissoziation sowohl von Wasser wie von Kohledioxyd gebildet wird, in Gleichgewicht mit diesen beiden Stoffen stehen muss (bei der Gleichgewichtslage für die Reaktion $CO + H_2O = CO_2 + H_2$); oder JELLETS [2] klassische Untersuchung über die Verteilung des Chlorwasserstoffs zwischen Alkaloiden.

Wenn nun der Partialdruck von B in Gleichgewicht mit AB und BC stehen, d. h. die Menge B, die von AB herrührt, ebenso gross wie die sein soll, die von BC herrührt, so müssen

[1] NERNST, Theoret. Chemie, 4. Aufl., 1903, S. 444.
[2] Ebenda, S. 450.

Digitized by Google

in der für AB und BC gemeinsamen Gasphase A und C in Mengen vorkommen, die sich zu einander verhalten, wie a : b sich zu c : b verhält, d. h. in der gemeinsamen Gasphase verhalten sich die Mengen freies A und freies C wie a : c.

Mit diesem System AB + BC soll nun der Annahme gemäss AC in Gleichgewicht stehen. In seiner Gasphase kommen, im Einklang mit dem Angeführten, A und C in freiem Zustande in dem Verhältnis $a : c_1$ vor.

Damit nun das Gleichgewicht möglich sei, müssen nach dem angewandten Gleichgewichtsprinzip in jedem System für sich die Partialdrucke von A bzw. C gleich sein, was möglich nur ist, sofern

$$a : c = a : c_1 \text{ oder } c = c_1.$$

Dieses bedeutet ja, dass die Zusammensetzung von AC $(a : c_1)$ aus den »Verbindungsgewichten» a und c berechnet werden kann, welche A und C in den Verbindungen AB und BC zukommen, und welche auf ein und dieselbe Gewichtsmenge b des in AC nicht vorkommenden Stoffes bezogen worden sind.

Dies ist das *Gesetz der Verbindungsgewichte*, abgeleitet zunächst für drei binäre Verbindungen.

Es dürfte nicht unangebracht sein, der besseren Übersicht wegen die Voraussetzungen zu rekapitulieren, die für diese Ableitung gemacht worden sind. Es sind der Reihe nach diese:

1. Dass A, B und C zu AB, BC und AC sich verbinden können, nicht aber zu mehr Verbindungen.

2. Dass AB, BC und AC drei feste oder flüssige Phasen bilden, die alle drei im Gleichgewicht sich befinden.

3. Das Gesetz der konstanten Proportionen wird als giltig angenommen.

4. Ein chemisches Individuum hat dieselbe Zusammensetzung wie seine Gasphase.

5. Über einer festen oder flüssigen Phase ist man, wo es sich mit der Phasenregel verträgt, stets berechtigt, das Vorhandensein einer Gasphase und in dieser stets eine Dissoziation anzunehmen.

6. Die Menge eines für zwei Phasen gemeinsamen Dissoziationsproduktes muss bei Gleichgewicht des Systems mit beiden Phasen im Gleichgewicht sein.

Digitized by Google

Aus diesen Voraussetzungen dürfte sich mit Notwendigkeit ergeben:

7. Das Gesetz der Verbindungsgewichte, abgeleitet für binäre Verbindungen.

Gegen 1. lässt sich kein berechtigter Einwand erheben, denn man hat durchaus das Recht, das Problem zu begrenzen und zu untersuchen, was in einem solchen speziellen Fall (wie z. B. in dem System LiH, HCl und LiCl) deduziert werden kann.

Der Punkt 2 ist vielleicht der schwächste Punkt, denn daraus, dass nach der Phasenregel vollständiges Gleichgewicht möglich ist, folgt nicht, dass es auch tatsächlich vorhanden ist, und es kann fraglich erscheinen, ob der experimentelle Nachweis davon, dass Gleichgewicht existiert, von der stöchiometrischen Erfahrung unabhängig gemacht werden kann, die wir mit aller Macht ausschliessen müssen (eine derartige experimentelle Untersuchung würde jedoch wahrscheinlich von grossem Interesse sein). Man kann sich aber stets auf folgende Weise ausdrücken: die Ableitung zeigt, dass, damit Gleichgewicht zwischen den Verbindungen AB, BC und AC soll stattfinden können. das Gesetz der Verbindungsgewichte erfüllt sein muss.

Bezüglich der Punkte 3—6 dürfte kaum etwas mehr hinzuzufügen sein. Man könnte gegen die letzteren derselben einwenden, dass die chemische Dynamik, auf die sie sich stützen, trotz allem ihrem Wesen nach sich nicht von stöchiometrischer Erfahrung unterscheidet. Bei der Auffassung der Wissenschaft von der Einheitlichkeit der Natur ist dies zweifellos wahr, wir können aber gegenwärtig diesen Zusammenhang nicht überblicken. Die theoretische Ableitung eines Gesetzes ist eine überwiegend *logische* Frage, und als logisch unrichtig kann es nie bezeichnet werden, dass man sich auf eine bestimmte Prämisse stützt, solange nicht eine Übereinstimmung im Inhalt zwischen dieser und dem Abzuleitenden a priori nachgewiesen worden.

Indessen dürfte die Frage, die uns hier beschäftigt hat, so grosse Schwierigkeiten in sich bergen, dass ich es nicht wage, die Ableitung, die ich hier vorschlagsweise gegeben, als korrekt zu urgieren. Ich nehme daher vorläufig von dem Versuche Abstand, die Ableitung für mehr als binäre Verbindungen zu generalisieren, eine notwendige Voraussetzung,

Digitized by Google

um nach dem Vorgehen OSTWALDS das übrigbleibende Gesetz der multiplen Proportionen zu deduzieren.

Zusammenfassung.

1. Es hält schwer, die von OSTWALD in seiner Faraday-Vorlesung gegebene Ableitung des Gesetzes der konstanten Proportionen als eine wirkliche Ableitung desselben zu bezeichnen, jedenfalls aber ergiebt es sich, dass man nicht zur Atomtheorie zu greifen braucht, um die experimentelle Notwendigkeit dieses Gesetzes einzusehen.

2. OSTWALDS Ableitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte stützt sich in einem Punkt auf stöchiometrische Erfahrung und ist daher nicht als einwandsfrei zu bezeichnen.

3. Ein neuer Versuch ist im Obigen gemacht worden, auf Grundlage der chemischen Dynamik diese Ableitung des Gesetzes der Verbindungsgewichte auszuführen.

Upsala, im Dezember 1905.

Gedruckt am 21. Februar 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 18.

Bemerkungen zur Theorie der amphoteren Elektrolyte.

Von

HARALD LUNDÉN.

Mitgeteilt am 14. Februar 1906 durch S. ARRHENIUS.

In einer früheren Arbeit[1] hatte ich in derselben Weise wie WINKELBLECH[2] einige Berechnungen über die relativen Mengen von Hydrat und Anhydrid (bezw. inneres Salz) bei einigen amphoteren Elektrolyten angestellt. WINKELBLECH macht den folgenden Schluss: Das Anhydrid eines amphoteren Elektrolyten stellt ein Salz einer schwachen Base und einer schwachen Säure dar. Also kann man in derselben Weise wie ARRHENIUS[3] den Hydrolysegrad (x) nach der Formel

$$\frac{k_s \cdot k_b}{K_w} = \left(\frac{1-x}{x}\right)^2$$

berechnen und folglich auch die relativen Mengen von Anhydrid (bezw. innerem Salz) und Hydrat. Dieser Schluss ist aber fehlerhaft.[4] Bei der Herleitung des Hydrolysegrades

[1] Arkiv för Kemi, Bd 2, N:o 11.
[2] WINKELBLECH, Zeitschr. f. phys. Chemie 36, 592 (1901).
[3] ARRHENIUS, Zeitschr. phys. Chemie 5, 17 (1890); 13, 407 (1894).
[4] Auch Prof. BREDIG hatte nach gütiger brieflicher Mitteilung Hrn. WINKELBLECH bereits auf diesen Fehler aufmerksam gemacht. Die Worte [in Arkiv f. Kemi, Bd 2. N:o 11, Seite 2] »und hiermit gezeigt . . gehorcht» sind also unrichtig. Siehe auch Zeitschr. phys. Chemie 54, 568 (1906).

Digitized by Google

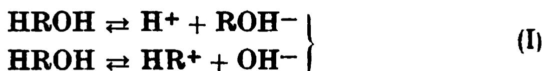
eines *gewöhnlichen* Salzes von einer schwachen Säure und einer schwachen Base nimmt man an, dass die Konzentration von Anion und Kation gleich ist, und wenn die Säure (von welcher das Salz abstammt) im Verhältnis zu der Base so stark ist, dass die Wasserstoffionkonzentration in der Salzlösung von derselben Grössenordnung wie die Konzentration der Salzionen ist, so kann man *nicht* nach der oben zitierten Formel rechnen. Bei den amphoteren Elektrolyten, für welche die beiden Dissoziationskonstanten bekannt sind, liegen die Verhältnisse so.[1] Die Berechnungen über den Hydrolysegrad des inneren Salzes und die Wärmetönungen der Reaktion

amphoterer Elektrolyt ⇄ inneres Salz

Seite 20 und 29 in meiner zitierten Arbeit sind also unrichtig.

Es ist unmöglich aus den Konstanten k_s und k_b die relativen Mengen von Hydrat und Anhydrid zu berechnen.

Die Dissoziationsgleichgewichte eines amphoteren Elektrolyten vom Typus HROH sind die folgenden



$$\left.\begin{array}{l} HROH \rightleftarrows H^+ + ROH^- \\ HROH \rightleftarrows HR^+ + OH^- \end{array}\right\} \quad (I)$$

Ausserdem muss man mindestens theoretisch die Gleichgewichte



$$\left.\begin{array}{l} ROH^- \rightleftarrows OH^- + R \\ HR^+ \rightleftarrows H^+ + R \end{array}\right\} \quad (II)$$

annehmen (Vergl. die stufenweise Dissoziation von mehrbasischen Säuren). Man könnte nun vermuten,[2] dass, wenn k_s und k_b zugleich gross sind die letzgenannten Dissoziationen einen erheblichen Betrag erreichten. In solchen Falle sollte also die Konzentration der Ionen ROH^- und HR^+ relativ gering sein und die Ionen in der Lösung hauptsächlich aus H^+ und OH^- bestehen. Wäre nun k_s gleich k_b (also H^+—ionkonz. gleich OH^-—ionkonz.) so sollte also die Ionenkonzentration ungefähr dieselbe wie die des Wassers

[1] Siehe Arkiv för Kemi, Bd 2, N:o 11. Tabelle 5. Die erwähnten unrichtigen Berechnungen kommen nicht in meiner Arbeit in Zeitschr. phys. Chemie 54, 532 (1906) vor.

[2] Vergl. EULER Ber. d. d. chem Ges. 37, 4140 (1904); Arkiv för Kemi, Bd 1, 77 (1903).

Digitized by Google

sein. Die Leitfähigkeit sollte also sehr klein sein in Gegensatz zu den Berechnungen von WALKER.[1]

In den folgenden Schema sind ausser den Gleichungen, welche BREDIG und WALKER aufgestellt haben, noch die, welche sich auf die Dissoziationsgleichgewichte (II) (Seite 2) sich beziehen, zusammengestellt:

Gleichgewichte	Gleichungen	
$H^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O$	$a \cdot b = K_w$	(1)
$HR^+ + OH^- \rightleftarrows HROH$	$b \cdot d = k'_b \cdot e$	(2)
$H^+ + ROH^- \rightleftarrows HROH$	$a \cdot c = k'_s \cdot e$	(3)
$HR^+ + ROH^- \rightleftarrows 2R + H_2O$	$c \cdot d = Q \cdot f^2$	(4)
$HROH \rightleftarrows R + H^+ + OH^-$	$e = f \cdot K_h \cdot K_w$	(5)
$H^+ + R \rightleftarrows HR^+$	$a \cdot f = d \cdot k''_s$	(6)
$R + OH^- \rightleftarrows ROH^-$	$b \cdot f = c \cdot k''_b$	(7)
	$\eta = u + d + c$	(8)
	$e + f = u$	(9)
	$a + d = b + c$	(10)
	$b \cdot d = k_b \cdot u$	(11)
	$a \cdot c = k_s \cdot u$	(12)

Bezeichnungen.

Molekeln und Ionen	HROH	R	HR^+	ROH^-	H^+	OH^-
Konzentrationen	e	f	d	c	a	b

u = die totale undissociierte Substanz

η = die Totalkonzentration

k_s und k_b die experimentell bestimmbaren Dissoziationskonstanten als Säure und Base

K_w = das Ionenprodukt des Wassers.

Wenn man zwei und zwei Gleichungen kombiniert, so dass jedesmal das Produkt c . d ausfällt, wird erhalten

$$c \cdot d = \frac{k'_s \cdot k'_b}{K_w} \cdot e^2 = Q f^2 = \frac{k_s \cdot k_b}{K_w} \cdot u^2 = \frac{K_w}{k''_s \cdot k''_b} \cdot f^2 \qquad (13)$$

[1] WALKER, Zeitschr. phys. Chemie 49, 82 (1904).

Digitized by Google

und wenn man das Verhältnis $\frac{b \cdot d}{a \cdot c}$ bildet

$$\frac{b \cdot d}{a \cdot c} = \frac{k_b}{k_s} = \frac{k'_b}{k'_s} = \frac{k''_b}{k''_s} \tag{14}$$

Nach (13) und (14) ist

$$\frac{c}{u} = \sqrt{\frac{k_s \cdot k_b}{k'_s \cdot k'_b}} = \frac{k_s}{k'_s} = \frac{k_b}{k'_b} \tag{15}$$

$$\frac{f}{u} = \frac{\sqrt{k_s \cdot k_b \cdot k''_s \cdot k''_b}}{K_w} \tag{16}$$

$$\frac{e}{f} = \frac{K_w}{\sqrt{k'_s \cdot k'_b \cdot k''_s \cdot k''_b}}. \tag{17}$$

Also nach (13) und (5)

$$Q = \frac{K_w}{k''_s \cdot k''_b} \tag{18}$$

$$K_h = \frac{1}{\sqrt{k'_s \cdot k'_b \cdot k''_s \cdot k''_b}}. \tag{19}$$

Nach (16) und (14) ist

$$\frac{f}{u} = \frac{k''_s \cdot k_b}{K_w} = \frac{k_s \cdot k''_b}{K_w}. \tag{20}$$

Nach (9), (15) und (20) bekommt man

$$k''_s = \frac{K_w}{k_b} \left\{ 1 - \frac{k_s}{k'_s} \right\} \tag{21}$$

$$k''_b = \frac{K_w}{k_s} \left\{ 1 - \frac{k_s}{k'_s} \right\}. \tag{22}$$

Nach (9) ist

$$e < u \tag{23}$$

$$f < u \tag{24}$$

und also ist nach (15)

$$k'_s > k_s \tag{25}$$

$$k'_b > k_b \tag{26}$$

Digitized by Google

und nach (20) und (24)

$$k''_s < \frac{K_w}{k_b} \tag{27}$$

$$k''_b < \frac{K_w}{k_s} \tag{28}$$

Also ist (27), (28)

$$\frac{k''_s}{k_s} < \frac{K_w}{k_s \, . \, k_b} \tag{29}$$

$$Q > \frac{k_s \, k_b}{K_w} \tag{30}$$

Also besteht eine obere Grenze für die Konstanten k''_s und k''_s und je grösser k_s und k_b sind um so kleiner müssen k''_s und k''_b sein und um so kleiner die Dissociationen (II). *Bei amphoteren Elektrolyten kann also nicht gleichzeitig das Leitvermögen gering und die experimentell bestimmbaren Dissoziationskonstanten* k_s *und* k_b *gross sein.*[1] Diese sind jedoch nicht echte Dissoziationskonstanten, und eine Annahme, dass die wahren Dissoziationskonstanten gross sind und gleichzeitig das Leitvermögen gering ist steht nicht im Wiederspruch mit den obigen Gleichungen.

In Analogie mit den zweibasischen Säuren könnte man aber

$$k''_s < k_s \text{ und } k''_b < k_b \tag{31}$$

annehmen. Nach Gleichung (23) sollte dann

$$k_s < k'_s < \frac{k_s}{1 - \frac{k_s \, . \, k_b}{K_w}} \text{ (gültig wenn } k_s \, . \, k_b < K_w) \tag{32}$$

$$k'_s > \frac{k_s}{\frac{k_s \, . \, k_b}{K_w} - 1} \text{ (gültig wenn } k_s \, . \, k_b > K_w) \tag{33}$$

Hieraus ist ersichtlich, dass grosse k'_s und k'_b und gleichzeitiges kleines Leitvermögen nur möglich sind, wenn

[1] Siehe auch WALKER Zeitschr. phys. Chemie 49, 87 (1904). Vergl. die Anmerkung gegen die Rechnungen von WALKER in Arkiv för Kemi Bd 2, N:o 11. Seite 3.

Digitized by Google

$k''_s > k_s$ ($k''_b > k_b$). Wenn z. B. $k_s = k_b = 10^{-8}$ das Leitvermögen ist also klein), so sollte nach den Ungleichungen (31)

$$k'_s < 1.01 \cdot 10^{-8} \qquad (k'_s = k'_b)$$

sein. Vergl. die folgende Tabelle Kolumne III.

Wenn drei Gleichgewichtskonstanten z. Beisp. k_s, k_b und k'_s bekannt sind, kann man aus den Gleichungen (14), (21) und (22) alle anderen (k'_b, k''_s, k''_b, Q, K_h) ausrechnen und ausser den Konzentrationen a, b, c, d, u (für welche Kenntnis von k_s und k_b ausreicht) die Konzentrationen e und f.

Tabelle 1.

Temp. 23°,6. $K_w = 1.00 \cdot 10^{-14}$.

		I	II	III
Annahme	$k_s = k_b =$	$0.9 \cdot 10^{-4}$	10^{-5}	10^{-8}
	k'_s	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
Folgerungen	k'_b	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}
	$k''_s = k''_b$	10^{-11}	$0.9 \cdot 10^{-9}$	$0.9996 \cdot 10^{-6}$
	$a = b =$	10^{-7}	10^{-7}	10^{-7}
	$c = d$	$0.4995\ \eta$	$0.497\ \eta$	$0.08333\ \eta$
	u	$0.0005553\ \eta$	$0.00497\ \eta$	$0.8333\ \eta$
	e	$0.00049973\ \eta$	$0.000497\ \eta$	$0.0000883\ \eta$
	f	$0.00005553\ \eta$	$0.00447\ \eta$	$0.8332\ \eta$

Bei einem amphoteren Elektrolyten von dem Typus ROH können nicht innere Salze vorkommen und von Salzen mit dem Typus RO—R kann man (da sie echte Salze sind) annehmen, dass sie in verdünnten Lösungen angenähert vollständig dissociiert sind. Gleichzeitige Existenz von geringem Leitvermögen und grossen Dissoziationskonstanten sind hier nicht möglich.

Stockholm, Januar 1906.

Tryckt den 21 mars 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 19.

Zur Kenntnis der Thioglykolsäure

von

PETER KLASON und TOR CARLSON.

Mitgeteilt am 14. März 1906.

Vor bald 30 Jahren hat der Eine von uns die durch Einwirkung von Alkalisulfhydraten auf Monochloressigsäure entstehende Thioglykolsäure näher untersucht. Es zeigte sich dabei im schroffen Gegensatz zu den Angaben von CARIUS,[1] dass die Säure nicht nur die Eigenschaften einer Carbonsäure besitzt, sondern auch diejenige eines Mercaptans. Es wurde damals angenommen, dass CARIUS ein Gemisch von Thioglykol- und Thiodiglykolsäure in den Händen hatte. Viel wahrscheinlicher ist aber, dass seine Säure in der Hauptsache Dithiodiglykolsäure war, die erst später von KLASON[2] dargestellt wurde, und welche durch Autooxydation der Thioglykolsäure entsteht. Nur durch diese Interpretation werden CARIUS' Analysen verständlich. Da nun SCHACHT durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf α-Chlorpropionsäure später eine Thiomilchsäure dargestellt hatte, die auch keine Mercaptanreaktion gab, waren seine Angaben die Veranlassung zu LOVÉNS Untersuchungen der Thiomilchsäure, woraus, wie zu erwarten war, hervorging, dass auch sie ausgeprägte Mercaptaneigenschaften besass.

Diese Säuren sind später als Spaltungsprodukte verschiedener Verbindungen erhalten worden. Sie beanspruchen ein erhöhtes Interesse namentlich seitdem man sie oder naheste-

[1] Ann. d. Chem. 124, 43.
[2] Ber. Ber. XIV, 409 (1881).

Digitized by Google

hende Körper, Cystein resp. Cystin, unter den Abbauprodukten der Eiweisskörper gefunden hat.

Die nächste Voranlassung zu folgender Untersuchung war eine Abhandlung von E. BILLMAN[1] über ein Verfahren zur Darstellung dieser Säuren. Er glaubt nämlich, gefunden zu haben, dass die Verseifung der Xanthogenessigsäuren durch Ammoniak ein viel besseres Resultat gibt als die direkte Methode, Einwirkung von Chloressigsäure auf Kaliumsulfhydrat. Anscheinend kann er zwar darin Recht haben, da, wie KLASON[2] seiner Zeit zeigte, bei der letzteren Reaktion beträchtliche Mengen Thiodiglykolsäure gebildet werden. Wenn er aber sagt, dass hierdurch Schwierigkeiten hinsichtlich der Reindarstellung der Säure entstehen, so können wir nicht zustimmen. KLASON[2] hat doch gezeigt, dass die Säure ein fast unlösliches, schön krystallisierendes Baryumsalz gibt, und da meinen wir, dass es keine Schwierigkeit hat, die Säure rein zu bekommen. Wir werden nun zeigen, dass Chloressigsäure unter Umständen mit Kaliumsulfhydrat eine fast 100 %-ige Ausbeute an Thioglykolsäure gibt.

Thioglykolsäure. Wie schon KLASON hervorhebt, ist die Ursache der Bildung von Thiodiglykolsäure (bei Einwirkung von Monochloressigsäure auf Kaliumsulfhydrat) der schwach saure Charakter der SH-Gruppe in Thioglykolsäure, welche durch das alkalische Kaliumsulfhydrat teilweise in SK übergeführt wird,



$$KOOC . CH_2SH + KSH = KOOC . CH_2SK + H_2S;$$

und die ihrerseits mit Chloressigsäure Thiodiglykolsäure gibt.



$$KOOC . CH_2SK + Cl . CH_2COOK = (KOOC . CH_2)_2S + KCl.$$

Er ist nun klar, dass der Komplex SK im steigenden Maasse der Hydrolyse unterliegen und demnach in SH übergehen muss, je verdünnter die Lösung ist.

Der Versuch hat nun völlig bestätigt, dass Chloressigsäure (5 gr.) mit Kaliumsulfhydrat (2 Mol.) ein immer grösseren Procentgehalt Thioglykolsäure gibt, je mehr Wasser anwesend ist, wie folgende Tabelle näher angiebt. Man sieht auch, dass es hauptsächlich die Verdünnung des Sulfhydrats ist, die für die Ausbeute an Thioglykolsäure massgebend ist.

[1] Ann. d. Chem. 339, s. 351 (1900).
[2] Ann. d. Chem. 187,113 (1877).

Digitized by Google

	$ClCH_2COOH$ gel. in Th. Wasser	KSH	$HSCH_2COOH$	Ausbeute
1	0	50-proc.	2,81 g	57,7 pCt
2	1	50 »	3,13 »	64,2 »
3	2	50 »	3,60 »	73,9 »
4	3	30 »	4,45 »	91,3 »
5	5	20 »	4,71 »	96,7 »
6	7	15 »	4,85 »	99,6 »

Es ist somit gar nicht schwer, eine fast quantitative Ueberführung der Chloressigsäure in Thioglykolsäure durchzuführen. Die Versuche 1 und 2 verlaufen, praktisch genommen, momentan, die Reaktion in verdünnter Lösung in etwa 8—20 Minuten, je nach der dabei beobachteten Temperatur. Man stellt also die Säure wie folgt dar. 100 g. Chloressigsäure werden in etwa 500 ccm Wasser gelöst. Diese Lösung wird nun zu einer etwa 15-proc. Lösung von Kaliumsulfhydrat (2 Mol.-Gewicht) allmählich und unter Umrühren hinzugesetzt. (Selbstverständlich kann man auch die Chloressigsäure erst mit Alkali neutralisieren und dann die Lösung des Alkalisalzes zu 1 Mol.-Gewicht Kaliumsulfhydrat setzen). Das Gemisch wird nachher auf dem Wasser ¹/₄ Stunde erhitzt, wonach eine konc. Lösung 1 Mol. krystallisiertem Chlorbarium und darnach konc. (25-procentiges) Ammoniak (etwa 1¹/₄ Mol) zugesetzt wird. Hat nach Verlauf von einigen Stunden keine Krystallisation stattgefunden, so werden die Wände des Gefässes mit einem Glasstab gerieben und zugleich kräftig geschüttelt, wonach das Salz schnell auskrystallisiert. Da Billmann das Salz anfangs nicht erhalten konnte, hat er die Existenz dieses interessanten und für die Säure charakteristischen Salzes sogar verneint.[1] Nachdem wir ihn brieflich darauf aufmerksam machten, dass er sich in diesem Glauben entschieden geirrt hatte, ist as ihm auch gelungen, das Salz zu erhalten. Er meint, dass dazu ein erheblicher Ueberschuss an Bariumchlorid nötig ist. Wie die erwähnte Darstellungsmetode lehrt, ist so durchaus nicht der Fall. Man

[1] Diss. Copenhagen 1904.

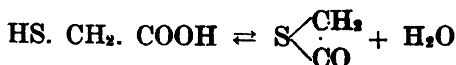
Digitized by Google

erhält es sogar, wenn erheblich weniger als die berechnete Menge Baryumchlorid anwesend ist.

Das in dieser Weise dargestellte Baryumsalz, mit Wasser gewaschen, wird mit etwa dem Dreifachen seines Gewichtes 12-proc. Salzsäure behandelt, wonach die Thioglykolsäure durch dreimaliges Ausschütteln mit Aeter extrahiert wird. Durch fraktionierte Destillation in Vacuum wird sie leicht mit einen Reinheitsgrade von 99,5-100 pCt. erhalten. Siedepunkt bei 16 mm. 107—108°, (Nach BILLMAN bei 14 mm. erst 115°, dann 103°—105°). Spec. Gew. bei 15° C. 1,3253. Bei starker Abkühlung krystallisiert die Säure in strahlenförmig angeordneten Naden. Schmpt — 16,5°.

Wenn die jodometrische 100-procentige Säure alkalimetrisch titriert wurde, zeigte sie weniger als 100 pCt, ja wenn sie lange Zeit in zugeschmolzenem Gefäss aufbewahrt wurde, nur etwa 90 pCt. Wurde die Säure aber bei der Destillation nicht ganz wasserfrei gemacht, war völlige Uebereinstimmung zwischen der jodometrischen und alkalimetrischen Analyse. Nach einigem Suchen fanden wir die Ursache dieses an sich eigentümlichen Verhaltens.

Thioglykolid. Bei wiederholter Vacuumdestillation von 100-procentiger Säure bleibt im Destillationsgefäss jedesmal eine braungelbe, dicke Flüssigkeit zurück, welche nach einer Zeit fest wird. Wird diese mit kaltem Wasser ausgelaugt zur Entfernung von Thio- und Dithioglykolsäure, bleibt eine farblose oder schwach gelbe, zähe Masse zurück. Dieser Körper löst sich leicht in Alkali mit stark gelber Farbe. Nach dem Zusatz von einer Mineralsäure wird die Lösung farblos und enthält nun gewöhnliche Thioglykolsäure. Auch durch Erhitzen mit Wasser geht sie allmählich in Thioglykolsäure über. Es ist schon hieraus wahrscheinlich, dass ein Analogen des Glykolides vorliegt. Der einfachste Kondensationsprodukt der Thioglykolsäure sollte nach der Formel:



$$HS.\ CH_2.\ COOH \rightleftarrows S\begin{matrix}\diagup CH_2 \\ \diagdown CO\end{matrix} + H_2O$$

entstehen. Die Sache verhält sich jedoch in der Wirklichkeit lange nicht so einfach. Schon der nicht scharfe Schmelzpunkt deutet auf ein Gemenge hin. Ein Produkt vom Schmelzpunkt etwa 87° gab bei der Analyse folgende Zahlen:

Digitized by Google

$(S.CH_2.CO)_6H_2O$	Ber.	S 41,59	H 3,05	C 31,13
	Gef.	» 41,50	» 3,12	» 31,34

Bei einen anderen Gelegenheit wurde ein Produkt erhalten vom Schmelzpunkt von etwa 99° und mit einen Schwefelgehalt — jodometrisch bestimmt — von 35,36 pCt. Man hat hier somit fast reine, kondensierte Thioglykolsäure (Schwefelgehalt berechnet 34,81 pCt.).

Die verschiedenen Kondensationsprodukte sind zum Teil löslich in warmem Benzol. Aus dieser Lösung wurde ein schneeweisses, krystallinisches Pulver erhalten vom Schmelzpunkt etwa 80° und einem titrierten Schwefelgehalt von 42,60 pCt. Dieses Produkt kommt somit in seiner Zusammensetzung ganz nahe dem Thioglykolid $S\langle{}^{CH_2}_{CO}$ (Schwefelgehalt berechnet 43,27 pCt.).

Es ist somit offenbar, dass die Thioglykolsäure durch Wasserabspaltung sich zu verschiedenen Produkten kondensiert, deren Endglieder in ihrer procentischen Zusammensetzung einerseits der Thioglykolsäure selbst, andererseits der Thioglykolid sehr nahe kommen. Es ist wohl nicht unwahrscheinlich, dass sich Glykolsäure, bei der Kondensation gleich verhält wiewohl die vorliegenden Untersuchungen auf nur eine Verbindung $O\langle{}^{CH_2}_{CO}$ deuten.

Leitungsvermögen der Thioglykolsäure. Nach Ostwald[1] ist der Dissociationskonstante für diese Säure $K = 0{,}0225$. Da Ostwald selbst seine Säure als mit Sicherheit nicht völlig rein bezeichnet, haben wir diese Bestimmung wiederholt. Wir haben bei der Untersuchung eine ganz reine Säure, die von Kondensationsprodukten frei war, benutzt. In der folgenden Tabelle bezeichnet v die verdünnung in Litern, μ das molekuläre Leitungsvermögen, $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, den Dissociationsgrad, K, die hieraus nach Ostwald berechnete Dissociationskonstante. Temperatur: 25°. Das Leitungsvermögen des Wassers bei dieser Temperatur war $1{,}6 . 10^{-6}$ Korrektion hierfür ist nicht eingeführt. $\mu_\infty = 384$.

[1] Zeitschr. für phys. Chem. 3,182.

Eine destillirerte Säure mit etwa 5 pCt. Wasser gab folgende Werthe:

V	μ	α	K
10	20,27	0,0527	0,0293
50	43,70	0,1138	0,0288
100	60,29	0,1570	0,0292
500	120,84	0,3147	0,0289
1000	158,78	0,4135	0,0291
2500	217,27	0,5658	0,0295

K = 0,0291.

Die reine Thioglykolsäure hat somit eine nicht unwesentlich (etwa 30 pCt.) höhere Dissociationskonstante als die von OSTWALD berechnete.

Aethylester. Wir haben den Siedepunkt dieses schon von KLASON dargestellten Esters zu 55° bei 17 mm. Druck bestimmt. Spec. Gewicht: 1,0964 bei 15°.

Amid. Wurde erhalten durch längere Einwirkung von koncentriertem Ammoniak auf den Aethylester bei gewöhnlicher Temperatur in zugeschmolzenem Rohr und in einer Stickstoffatmosphäre. Nach der Verdunstung im Vacuum über Schwefelsäure bildet er weisse Krystallnadeln, leichtlöslich in Wasser und Alkohol. Schmp. 52°. Hat einen schwachen, unangenehmen Geruch und wird an der Luft bald zu Dithioglykolamid oxydiert.

Baryumsalz. Ba S. CH_2 COO + 3 H_2O. Die Darstellung dieses Salzes ist oben angegeben. Das Salz bildet glänzende, tafelförmig ausgebildete, monosymmetrische Krystallen. 100 Teile Wasser von 17° lösen 0,85 Teile Salz. Wiewohl das Salz also mit Recht als sehr schwer löslich bezeichnet werden kann, krystallisiert es doch bisweilen nicht aus. Es ist kaum wahrscheinlich, dass das Salz hierbei eine übersättigte Lösung bildet, obwohl die Krystallisation beim Zusatz von einigen Krystallen des Salzes fast sogleich eintritt. Vielleicht

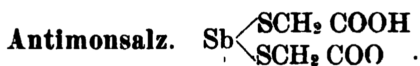
Digitized by Google

bildet sich in erster Hand das Salz $Ba\langle\begin{matrix}O.CO.CH_2.S\\O.CO.CH_2.S\end{matrix}\rangle Ba$, welches dann mit oder ohne äusseren Impuls in das schwer lösliche laktonartig gebaute Salz $Ba\,SCH_2\,COO$ übergeht.

Gelegentlich einer Untersuchung über Komplexsalzbildung bei Thiosäuren haben ROSENHEIM und DAVIDSOHN[1] verschiedene Salze der Thioglykolsäure dargestellt. Diese zeichnen sich in allgemeinen durch einen ungewöhnlich grossen Gehalt an Krystallwasser aus. Sogar unlösliche oder schwer lösliche Salze haben einen Gehalt von bis 18 Mol. Wasser, wie die Formeln folgender Salze näher angeben:

$Cd\,(S.CH_2.COO)_2\,Ba + 18\,H_2O$; $[Co\,(S.CH_2.COO)_2]_2\,Co\,H_2 + 11\,H_2O$;
$Co\,(S.CH_2.COO)_2\,Ba + 12\,H_2O$; $Sb\,(S.CH_2.COOH)_3 + 12\,H_2O$.

Da mit einer Ausnahme der Krystallwassergehalt nicht bestimmt wurde und auch keine Elementaranalysen vorliegen, haben wir zwei ihrer Verbindungen dargestellt.



Antimonsalz. $Sb\langle\begin{matrix}SCH_2\,COOH\\SCH_2\,COO\end{matrix}$.

Zu einer Lösung von Antimontrichlorid (1 Mol) in verdünnter Salzsäure wurde reine Thioglykolsäuren (3 Mol.) gesetzt, dann im Vacuum koncentriert, wobei schöne Krystalle von diesem Salz gebildet wurden. Dasselbe Salz wurde erhalten durch Lösung von Antimontrioxyd in einer koncentrierten, wässrigen Lösung von reiner Thioglykolsäure.

Das Salz bildet in kaltem Wasser schwer, in Säuren leicht lösliche, weisse, monosymmetrische Krystalle. Bei Zusatz von alkoholicher Kalilauge zur wässrigen Lösung des Salzes geht alles Antimon in unlösliches Kaliumantimonit über. Das Antimon ist somit in diesem Salz jedenfalls nur schwach komplex gebunden. Das Metall substituiert, seiner schwach basischen Natur gemäss, teilweise den Wasserstoff des Carbonsäurekomplexes.

Analys:

1) 0,4141 g lufttrockenes Salz gab 0,0691 g H_2O und 0,2413 g CO_2.
2) 0,237 g Sbst. gab 0,1189 g $Sb_2\,O_4$.
3) 0,3381 g Sbst. gab 0,5234 g $BaSO_4$.

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. 41,231.

Digitized by Google

4) 0,1918 g Sbst. in verdünnter Salzsäure gelöst verbrauchten 12,70 ccm. n/10 Jodlösung nach Zusatz von Weinsäure und Bicarbonat weitere 12,74 ccm. n/10 Jodlösung.

		Ber.	*Gef.*
Sb	120,20	39,88 pCt.	39,58, 39,83 pCt.
C_4	48,00	15,93	15,91
H_5	5,04	1,67	1,87
S_2	64,12	21,28	21,28, 21,22
O_4	64,00	21,24	—
$Sb\,C_4\,H_5\,S_2\,O_4$	301,36		

Unsere Untersuchung hat somit ein ganz anderes Resultat gegeben als das von ROSENHEIM und DAVIDSOHN erhaltene.

Arsensalz. As $(SCH_2\,COOH)_3$.

Dieses Salz krystallisirt allmählich aus, wenn zu einer Lösung von Arsenigsäure in Salzsäure reine Thioglykolsäure gesetzt wird in Verhältnis 1 Atom As: 3 Mol. Thioglykolsäure. Das Salz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in warmem Wasser und in Säuren leicht löslich und bildet kleine, doppeltbrechende, vielleicht rhombische Krystalle.

Analys:

0,3694 g Sbst. gab. 0,0917 g H_2O und 0,2778 g CO_2
0,2087 g Sbst. 0,4216 g $BaSO_4$
0,1821 g Sbst. in verdünnter HCl gelöst und mit Bicarbonat versetzt erforderten 26,26 n/10 Jodlösung.

		Ber.	*Gef.*
As	75.00	21,53 pCt.	21,63 pCt.
S_3	96,18	27,61	27,70
C_6	72,00	20,67	20,52
H_9	9,09	2,61	2,78
O_6	96,00	27,58	—
$As\,S_3\,C_6\,H_9\,O_6$	348,27		

Nach den Angaben von ROSENHEIM und DAVIDSOHN sollte Arsenthioglykolsäure $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten.

Platinsalz. Pt $(S\,.\,CH_2\,.\,COOH)_2$.

Dieses Salz ist noch nicht dargestellt worden. Man erhält es, wenn zu einer Lösung von Kaliumplatinchlorür Thiogly-

Digitized by Google

kolsäure gesetzt wird. Die ganze Lösung geht allmählich zu einer gelbe Masse über. Nach dem Waschen ist die Platinthioglykolsäure eine rote, harte Masse, unlöslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Alkalien. Die meisten übrigen Salze der Platothioglykolsäure sind unlöslich.

Analys:

0,4149 g Sbst. gab 0,0677 g H_2O und 0,1970 g CO_2 und 0,2135 g Pt

0,3051 g gab 0,3785 g $BaSO_4$.

		Ber.	*Gef.*
Pt	194,80	51,68 pCt.	51,47 pCt.
S_2	64,12	17,01	17,05
C_4	48,00	12,73	12,98
H_6	6,05	1,60	1,83
O_4	64,00	16,98	—
	376,97		

Tryckt den 25 april 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 20.

Ueber die volumetrische Bestimmung von organischen Sulfhydraten und Thiosäuren

von

PETER KLASON und TOR CARLSON.

Mitgeteilt am 14. März 1906.

Die organischen Sulfhydrate und Thiosäuren sind in wasserfreier Form nicht autoxydabel. Ganz anders ist das Verhältnis sowohl in wässriger wie in alkoholischer Lösung, wobei sie allmählich in Bisulfide übergehen. Dass Wasserstoffsuperoxyd dabei eine Rolle spielt, hat ENGLER[1]) beim Phenylsulfhydrat gezeigt. Wasserstoffsuperoxyd reagiert auch in der That auf Sulfhydrate nach der Gleichung: $2\,RSH + H_2O_2 = R_2S_2 + H_2O$. Als quantitative Methode hat diese Reaktion jedoch keine Allgemeingültigkeit, denn in besonderen Fällen wenigstens kann die Oxydation noch weiter gehen. Diese Autoxydation der Sulfhydrate wird beschleunigt durch die Anwesenheit von Alkalien,[2] Eisen- und Kupfersalzen.[3]

Bekanntlich ist die Reaktion $H_2S + J = 2\,HJ + S$ in *verdünnter* Lösung praktisch genommen vollständig. Schon daraus folgt, dass die Reaktion $2\,RSH + J_2 = R_2S_2 + 2\,HJ$ wahrscheinlich auch unter denselben Umständen quantitativ verläuft. Dass organische Sulfhydrate durch Jod in Bisulfide übergeführt werden, findet man auch vielfach in der Litteratur angegeben. So hat z. B. KLASON angegeben, dass

[1] ENGLER und BRONIATOWSKY: Ber. Ber. XXXVII, 3274 (1904).
[2] MÄRCKER: An. d. Chem. 136, 88 FLESCH: Ber. Ber. VI, 480 (1873).
[3] KLASON: Ber. Ber. XIV, 409 (1881).

Digitized by Google

Thioglykolsäure[1] und verscheidene Thiocyanursäuren[2] von Jod zu Bisulfiden oxydiert werden. Gewönlich wird aber dabei die Anwesenheit von Alkali vorgeschrieben, um die gebildete Jodwasserstoffsäure zu neutralisieren. So geben z. B. KEKULÉ und LINNEMANN[3] an, dass Aethylbisulfid durch Einwirkung von Jod auf einer wässrige Lösung von Natriummercaptid entsteht. Dieselben Angaben machen HÜBNER und ALSBERG[4] bei Natriumphenylmercaptid. Für die volumetrische Bestimmung von Thioglykolsäure durch Jod schreiben ROSENHEIM und DAVIDSOHN[5] die Anwesenheit von Natriumbicarbonat vor.

Wir wollen hier zeigen:

1) Dass die Reaktion zwischen Sulfhydraten und Jod nach der erwähnten Gleichung unter gewissen Bedingungen in der That quantitativ verläuft; nur Rhodanwasserstoff verhält sich indifferent gegen Jod;

2) dass die Anwesenheit von Bicarbonat nicht nur überflüssig ist, sondern sogar Veranlassung geben kann zu einem mehr oder weniger weitergehenden höheren Oxydation;

3) dass die aromatischen Sulfhydrate so starke Säuren sind, dass sie mit Alkalien in alkoholischer Lösung neutrale Salze geben und in Folge dessen mit Alkali und Phenolphtalein als Indikator titriert werden können.

1. *Aromatische Sulfhydrate.* Wir haben die festen, leicht in absoluter Reinheit darstellbaren Substanzen: p-Thiokresol und β-Thionaphtol benutzt. Sie wurden durch Reduktion der entsprechenden Sulfochloride mit siedendem Zinnchlorur erhalten, wobei die Umsetzung quantitativ verläuft. Die Sulfhydrate werden nachher durch Destillation im Vacuum gereinigt. Abgewogene Mengen wurden in Alkohol gelöst und die Lösungen direkt mit n/10 wässriger Jodlösung titriert, bis schwachen Gelbfärbung. Eine nötige Bedingung dabei ist, dass soviel Alkohol anwesend ist, dass das entstandene Bisulfid sich in Lösung hält; andernfalls kann diese Verbindung leicht Jod an sich nehmen, wodurch das Resultat zu hoch wird und keine deutliche Indikation eintritt. Der Gehalt der

[1] loc. cit.
[2] Journ. für prakt. Chem., N. F. 33. 123 (1886).
[3] Ann. d. Chem. 123, 273.
[4] Ann d. Chem. 156, 330.
[5] Zeitschr. f. anorg. Chem. 41, 231.

Digitized by Google

alkoholischen Mercaptan-Lösung ist am Besten nicht mehr als 2 gr. in 100 ccm.

RHS	ccm	n/10 Jod in ccm	RSH gefunden g.	Differenz von ber. Menge g.
p-Thio-kresol	20,00	14,36	0,1783	— 0,0001
	20,00	14.40	0,1788	+ 0,0004
	20,00	14,36	0,1783	— 0,0001
	20,00	14.34	0,1780	— 0,0004
	20,00	14,40	0,1788	+ 0,0004
	20,00	14,38	0,1785	+ 0,0001
β-Thio-naphtol	20,00	10,60	0,1697	+ 0,0006
	20,00	10,58	0,1694	+ 0,0003
	20,00	10,56	0,1691	± 0,0000
	20,00	10,61	0,1699	+ 0,0008
	30.00	15,77	0,2525	— 0,0009
	30,00	15,75	0.2523	— 0,0013

Aliphatische Sulfhydrate. Hier verläuft die Reaktion auch quantitativ, wiewohl es schwieriger ist, dies direct zu zeigen, teils wegen der Leichtflüchtigkeit der Verbindungen, teils wegen der Schwierigkeit, sie in absoluter Reinheit zu bekommen. Die Indikation ist jedoch scharf und stabil, und das Resultat wird nicht verändert, auch wenn die während der Reaktion gebildete Jodwasserstoffsäure neutralisiert wird.. Wir haben Methyl-, Aethyl- und Isobutyl-Sulfhydrat in dieser Weise analysiert. Unsere Präparate zeigten eine durchschnittliche Reinheit von etwa 98 pCt.

Thioglykolsäure. Wir gingen dabei von einer reinen Säure in krystallinischer Form aus. Die beiden letzten Proben enthielten etwa 10 pCt. Chlorwasserstoff.

Thioglykol-säure ccm.	n/10 Jod cc.	Thioglykol-säure gefunden	Differenz von ber. g.
15,00	18,78	0,1730	± 0,0000
15,00	18,79	0,1731	— 0,0001
25,00	31,30	0,2883	± 0,0000
25.00	31,32	0,2885	+ 0,0002
15,00	18,74	0,1726	— 0,0004
25,00	31,33	0,2886	+ 0,0004

Digitized by Google

Thiacetsäure. Diese Säure konnten wir nicht in absolut reiner Form erhalten. Das benutzte Präparat gab doch mit Jod konstante Werte.

Thiacetsäure ccm.	n/10 Jod ccm.	$CH_3 . COSH$. Gefunden	$CH_3 . COSH$. Ber. aus d. erh. Mittelwert pro ccm. g.	Differenz
10,00	7,70	0,0586	0,0584	+ 0,0002
10,00	7,68	0,0584	0,0584	± 0,0000
20,00	15,30	0,1164	0,1168	— 0,0004
20,00	15,28	0,1163	0,1168	— 0,0005
25,00	19,12	0,1455	0,1460	— 0,0005
30,00	23,00	0,1750	0,1752	— 0,0002
30,00	23,02	0,1752	0,1752	± 0,0000

2. Wie schon erwähnt geben ROSENHEIM und DAVIDSOHN an, dass die Reaktion zwischen Thioglykolsäure und Jod in Bicarbonatlösung zur Bildung von Dithioglykolsäure quantitativ verläuft, one jedoch experimentelle Daten hierfür zu liefern. Angestellte Versuche belehrten uns aber, dass dabei keine völlig konstante und immer zu hohe Werte erhalten werden, was wahrscheinlich darauf beruht, das die Reaktion teilweise weiter geht zur Bildung von Sulfoessigsäure, ebenso wie der Fall ist bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. In folgender Tabelle sind 1, 2 ohne, 3, 4, 5 mit Bicarbonat in der Lösung ausgeführt. Die oxydirende Einwirkung des Jods auf Dithioglykolsäure in Bicarbonatlösung tritt am Besten hervor bei der Vergleichung der beiden letzten Versuchen, wobei die Thioglykolsäure zur Jodlösung gesetzt wurde bis zur Entfärbung, das eine Mal ohne (6), das andere Mal mit (7) Bicarbonat in der Lösung.

Bei Thiacetsäure geht die Oxydation in Bicarbonatlösung noch viel weiter als zu in erster Hand gebildetem Acetyl bisulfid und dazu auch schneller.

3. Die aromatischen Sulfhydrate haben einen so ausgeprägten negativen Charakter, dass sie in alkoholischer Lösung sogar sehr genau durch Alkali titrirt werden können. Je

Digitized by Google

N:o	Thioglykolsäure cc.	n/10 Jod cc.	Thioglykols. gefunden in gr.	Differenz v. ber. in gr.
1	10,00	16,69	0,1537	+ 0,0002
2	10,00	16,63	0,1532	— 0,0003
3	10,00	17,10	0,1575	+ 0,0040
4	10,00	17,00	0,1566	+ 0,0031
5	10,00	17,20	0,1584	+ 0,0049
6	10,20	17,00	0,1566	+ 0,0001
7	8,39	17,00	0,1566	+ 0,0278

mehr Kohlenstoff im Molekül vorhanden ist im Verhältniss Wasserstoff, desto genauer fällt die Bestimmung aus. Schon Thiokresol, welches ja ein methylsubstituirtes Thiophenol ist, gibt eine merkbar geringere Schärfe der Indikation. Bei den aliphatischen Sulfhydraten ist die Indikation undeutlich und bei der Thioglykolsäure versagt die Titrirung der SH-Gruppen gänzlich, und zwar nicht nur in wässriger, sondern auch in alkoholischer Lösung.

RSH	ccm.	n/10 KOH ccm.	RSH gefunden g.	Differenz v. ber. Menge g.
Thiophenol	10,00	20,97	0,2309	— 0,0002
	10,00	21,00	0,2313	+ 0,0002
	10.00	21,03	0,2316	+ 0,0005
	10,00	20,95	0,2307	— 0,0004
p-Thiokresol	20,00	18,32	0,2274	— 0,0008
	20,00	18,30	0,2272	— 0,0010
	20,00	18,41	0,2285	+ 0,0003
	20,00	18,50	0,2296	+ 0,0014
β-Thionaphol	20,00	14,02	0,2245	— 0,0005
	20,00	14,10	0,2258	+ 0,0008
	25,00	17,51	0,2804	— 0,0009
	25,00	17.53	0,2807	— 0.0004

Digitized by Google

Thiacetsäure, die eine noch stärkere Säure als Essigsäure ist, gibt selbstverständlich scharfe Indikation. Durch kombinierte jodometrische und alkalimetrische Bestimmungen kann ein, wie es scheint, sich immer vorfindender Gehalt von Essigsäure bestimmt werden.

Tryckt den 25 april 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 21.

Meddelande från Uppsala Kemiska Laboratorium.

Über die elektrische Darstellung kolloidaler Lösungen.

von

THE SVEDBERG.

Zweite Mitteilung.

Mit 4 Textfiguren.

Mitgeteilt am 14. März 1906 durch P. Klason und O. Widman.

Vor einiger Zeit[1] habe ich zwei neue elektrische Methoden zur Herstellung kolloidaler Lösungen mitgeteilt und auf die grosse Fruchtbarkeit derselben kurz hingewiesen. Im Nachstehenden werde ich über die wichtigsten seitdem gewonnen Resultate berichten.

Der Grundgedanke meiner Methode (»zweite Methode»[1]) war die Verwendung des sehr hohen Potentials des elektrischen Funkens zur Zerstäubung. In physikalischer Hinsicht unterscheidet man bei einer solchen Entladung zwei wesentlich verschiedene Formen mit verschiedenen Eigenschaften: den Glimmstrom und den Bogenstrom. Diese beiden Phasen können sowohl bei höheren als bei niederen Gasdrucken auftreten. Im Glimmstrome unterstützt die Kathode nur durch katalytische Ionisierung den Entladungsvorgang, im Bogenstrome dagegen wird die Kathode stark erhitzt und produziert also ionisiertes Gas. Für die Stromstärke und Stromdichte der Glimmentladung gibt es bei gegebener Spannung

[1] Dieses Archiv B. 2 N:o 14 (1905).

Digitized by Google

keine untere Grenze, bei der Bogenentladung muss eine gewisse kritische Stromstärke erreicht werden. Ist also der Widerstand gross, so hat man im allgemeinen mit einem Glimmstrome zu tun. Mit steigender Stromstärke geht dieselbe diskontinuirlich in den Bogenstrom über. Bei pulsatorischen Entladungen, wie sie eben im Funkenspiel des Induktoriums auftreten, können beide Phasen schnell wechseln, und man ist in diesem Falle berechtigt von einem Überwiegen der einen oder anderen Phase im Funken zu sprechen.

Es fragt sich nun, ob beide diese Entladungsformen fähig sind durch Elektrodenzerstäubung kolloidale Lösungen zu erzeugen. Betrachten wir zuerstdie Zerstäubungserscheinungen in gasförmigen Medien. Das Charakteristikum des Bogenstromes ist die Verdampfung an der Kathodenoberfläche. Man kann denselben auch mit gekühlter Anode erhalten, wobei die Kathode zerstäubt wird. Im allgemeinen wird aber durch sekundäre Ursachen die Anode erhitzt und sogar stärker als die Kathode, was eine noch intensivere Anodenzerstäubung hervorruft. Zerstäubende Wirkungen des Glimmstromes sind in Vakuum schon lange bekannt,[1] der Verlauf und die näheren Eigenschaften sind jedoch nicht völlig klargelegt worden.[2] Nach den Untersuchungen GRANQVISTS[3] ist es wenigstens als festgelegt zu betrachten, dass die erwähnte Zerstäubung keineswegs in einer gewöhnlichen Vergasung besteht. Die Zerstäubungserscheinungen bei höheren Gasdrucken sind betreffs des Glimmstromes nur sehr oberflächlich studiert worden,[4] scheinen aber an der Kathode gebunden zu sein. Hinsichtlich der Zerstäubung in flüssigen Medien hat BREDIG[5] gezeigt, dass bei der Kolloidsynthese mit Lichtbogen die Kathode zerstäubt. Er glaubt »es wäre daher zu schliessen, dass durch die starke Wasserkühlung oder infolge einer durch die mekanischen Pulsationen des Wassers temporär entsehenden

[1] PLÜCKER: Pogg. Ann. 105. 70.
VON BREDA: Pogg. Ann 70, 326.
HITTORF: Pogg. Ann. 136, 25.
CROOKES: Elektrician 27, 197 (1891).
WÄCHTER: Wien. Berichte II. 82, 211 (1880); 85, 581 (1882).
WRIGHT: Amer. J of science [3] 13, 49 (1877); 14, 169 (1877).
[2] vergl. E. WIEDEMANN: Wied. Ann. 20, 795 (1883).
BERLINER: Wied. Ann. 33, 289 (1888).
[3] G. GRANQVIST: Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. 1897, 10, 575.
G GRANQVIST: Öfversigt af K. Vet.-Akad. Förh. 1898, 10. 709
[4] vergl. GASSIOT: Pogg. Ann. 119, 131.
[5] G. BREDIG: Anorganische Fermente s. 26, 32.

Digitized by Google

Vakuumbildung doch ein Glimmlicht vorliegt, bei dem in bekannter Weise die Kathode zerstäubt». Gesetzt, dass BREDIG mit »Glimmlicht» den Glimmstrom versteht, bin ich mit ihm nicht einverstanden. Wenn bei einem so niederen Potential (110 V) unter gegebenen Bedingungen ein Glimmstrom überhaupt zu erzeugen wäre, was an und für sich sehr fraglich ist, so würde doch der Übergang des Bogenstromes in den Glimmstrom von einem beträchtlichen Abfalle der Stromstärke begleitet sein. Dies ist nun in der Tat nicht der Fall. Die Erklärung ist, scheint es mir, vielmehr darin zu suchen, dass durch die Wasserkühlung etc. die sekundäre Erhitzung der Anode verhindert wird und nur die primäre Zerstäubung, die an der Kathodenoberfläche beschränkt ist, zum Vorschein kommt.

Über die zerstäubende Wirkung des Glimmstromes in flüssigen Medien ist meines Wissens nichts näheres bekannt. Da es mir gelang, eine Methode zu finden, die eine ausgedehnte Verwendung zur Darstellung kolloidaler Lösungen in Aussicht stellte, war es von Gewicht zu entscheiden, ob es bei den von mir verwendeten Funkenentladungen sich um den Glimm- oder Bogenstrom handelte. Zu diesem Zwecke habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt. Zwischen den regulirbar befestigten Elektroden, die in einem Gefässe mit Lösungsmittel (Isobutylalkohol) eingetaucht waren, wurde das Funkenspiel hergestellt ohne Zuhülfenahme einer Schicht loser Metallteilchen wie vorher. Als Stromquelle diente ein Induktorium von 18 cm. Schlagweite. Um einen möglichst reinen Glimmstrom zu erhalten, wurde mit vorgeschalteter Funkenstrecke gearbeitet, die während der Versuche mit Bogenstrome kurzgeschlossen wurde. Die Elektroden wurden vor und nach den Versuchen mit Alkohol und Aether sorgfältig gereinigt, im Trockenschranke und Schwefelsäureexsiccator getrocknet und nacher gewogen. Als Beispiel seien die Bestimmungen in der Tabelle (siehe folgende Seite) erwähnt.

Daraus geht hervor, dass unter obigen Versuchsbedingungen die zerstäubende Wirkung des Glimmstromes überaus viel kleiner ist als die des Bogenstromes. Der Gewichtsverlust der Kathode und der Anode ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Mat hat es also mit oscillierenden Entladungen zu tun. Auffallend ist weiter die sehr verschiedene

Digitized by Google

Stromart.	Elektro-den-mate-terial.	Gewichtsänderung der Kathode.	Gewichtsänderung der Anode.	Zerstäu-bungszeit.
Bogenstrom	Zn	0,0276 gr.	0,0266 gr.	16 m
Glimmstrom	Zn	0,0039 »	0,0048 »	16 m
Bogenstrom	Al	0,0019 »	0,0015 »	16 m
Glimmstrom	Al	0,0001 »	0,0003 »	7 m
Bogenstrom	Al	0,0006 »	0,0006 »	6 m

»kathodische Härte» der Metalle wie man sie z. B. bei Zink und Aluminium findet.

Obige Versuche wurden mit parallellgeschalteter Kapazität ausgeführt. Ohne Kapazität an der Sekundärleitung des Induktoriums ist die Zerstäubung viel geringer.

Stromart	Elektro-den-mate-terial.	Gewichtsänderung der Kathode.	Gewichtsänderung der Anode.	Zerstäu-bungszeit.
Bogenstrom	Zn	0,0031 gr.	0,0023 gr.	16 m
Glimmstrom	Zn	0,0001 »	0,0003 »	16 m

Die Länge der vorgeschalteten Funkenstrecke war bei dem letzten Versuche 12 cm. Da ausserdem das Induktorium mit einem langsam arbeitenden Quecksilberunterbrecher betrieben wurde, so ist es wohl als sicher anzunehmen, dass in diesem Falle ein reiner Glimmstrom vorliegt. Obgleich die Gewichtsänderungen innerhalb der Fehlergrenzen liegen, war bei intensiver Beleuchtung der TYNDALL'sche Lichtkegel sehr scharf und bei Hinzufügung einer Säure zeigte sich lebhafte Gasentwickelung in der Lösung. Auch in diesem Falle haben wir es also tatsächlich mit einer kolloidalen Lösung zu tun. Die Konzentration betrug cirka 0,008 %. Der Glimmstrom scheint also auch in flüssigen Medien ein gewisses Zerstäubungsvermögen zu besitzen, obgleich von einer anderen Grössenordung als dasselbe des Bogenstromes.

Es ist nun einleuchtend, warum die Methode mit einer losen Schicht von Metallteilchen zwischen den Elektroden sich als so praktisch erwiesen hat. Die Vorrichtung stellt ja im Betrieb ein Gebilde von einer grossen Zahl kleiner Bogenströme dar, wodurch auch bei so harten Metallen wie Aluminium eine verhältnissmässig schnelle Kolloidherstellung ermöglicht wird.

Was die speziellen Methoden zur Herstellung der kolloidalen Metalllösungen betrifft, so habe ich keine wesentlichen

Digitized by Google

Veränderungen für nötig gefunden. In experimentaltechnischer Hinsicht sind aber je nach den verschiedenen Zwecken (Demonstrationen oder genaue Messungen einer gewissen Eigenschaft) recht viele Gesichtspunkte bei der Konstruktion der Apparate zu berücksichtigen, wie es z. B. besonders bei den kolloidalen Alkalimetallen der Fall ist. Soche Spezialapparate habe ich schon in mehreren Typen ausgearbeitet und geprüft.

In meiner früheren Mitteilung habe ich die Metallkolloide hauptsächtlich als Aethylätherosole beschrirben. Die ätherischen Lösungen sind jedoch in den meisten Fällen sehr instabil und foglich zur genaueren Untersuchungen nicht geeignet. Um ein Lösungsmittel aufzufinden, das vielleicht Sole von höherer Stabilität liefern könnte, habe ich eine grosse Reihe organischer Flüssigkeiten durchgeprüft. Daraus ergab sich, dass die Zerstäubung in den aromatischen Verbindungen im allgemeinen von merklicher Kohlenstoffabscheidung begleitet ist. In der alifatischen Reihe lieferten die höheren Alkohole besonders gute Resultate. Bei den niederen ist man für Alkoholatbildung nicht völlig geschützt; ausserdem sind sie wegen ihrer grossen Hygroskopicität für die fraglichen Zwecke wenig geeignet. Anderseits ist es nicht rätlich höher als bis zu den Butylalkoholen zu gehen, denn schon bei Amylalkohol beginnt bei intensiver Zerstäubung die lästige Kohlenstoffabscheidung. Man verwendet zweckmässig normal-Propylalkohol oder den billigeren Isobutylalkohol. Auch in einigen Ketonen und Aldehyden gelingt es, stabile Lösungen zu erhalten z. B. in reinem, wasserfreiem Aceton und in Paraldehyd.

Es giebt noch zwei andere Mittel zum Stabilisieren. Das erste besteht in der Hinzufügung eines wenig dissozierten Elektrolyten mit grossem, positivem Ion, das zweite in einer Senkung der Temperatur. So erhält man in Aether, mit einigen Tropfen Monobrombenzol versetzt, schöne, stabile Kolloide. Viele andere organische Substansen wirken in gleicher Richtung, man hat nur darauf Acht zu geben, dass das positive Ion eine viel geringere Beweglichkeit haben muss, als der negative, da ja die Metallteilchen negativ beladen sind. Die Erscheinungen stehen also mit der Theorie von BILLITZER[1] in bestem Einklang. Ein Hinzufügen von

[1] J. BILLITZER: Zeitschr. f. Ph. Ch. 45, 307,
» » » » » 51, 130.

Digitized by Google

Fremdsubstanzen bewirkt jedoch in solchen Fällen, wo man genaue Messungen ausführen will, unzulässige Komplikationen der Versuchsbedingungen. In derartigen Fällen verwendet man zum Erreichen der Stabilität besser Temperaturniedrigung. Ein schönes Beispiel ist die Herstellung des Magnesiumäthylätherosoles. Es ist mir auch bei der allergrössten Reinheit der Materialen und Gefässe und gleichzeitiger Verwendung indifferenter Atmosphäre etc. nicht geglückt, einigermassen konzentrierte, ätherische Lösungen bei Zimmertemperatur stabil zu erhalten. Erniedrigt man die Temperatur, so liegt die Sache ganz anders. Schon bei —10° à —20° sind die kritischen Konzentrationen beträchtlich grösser und bei —84° (feste Kohlensäure und Aceton)[1] sind auch die tiefstgefärbten Sole stabil. Nach der Herausnehmung aus der Kältemischung beginnt sogleich das Koagulieren. Nur flüchtig gereinigter und getrockneter Aether liefert bei so tiefen Temperaturen stabile Lösungen, ja sogar wasserhaltiger, nicht allzu verdünnter, Aethylalkohol gibt fast eben so gute Resultate. Der Grund dieser ausserordentlichen Stabilität bei tiefen Temperaturen ist wohl hauptsächlich in der verminderten Reaktionsfähigkeit der Verunreinigungen zu suchen und vielleicht auch in einer Schwächung der Eigenbewegung der Teilchen, wodurch ein Zusammanballen zu grösseren Konglomeraten verzögert wird.

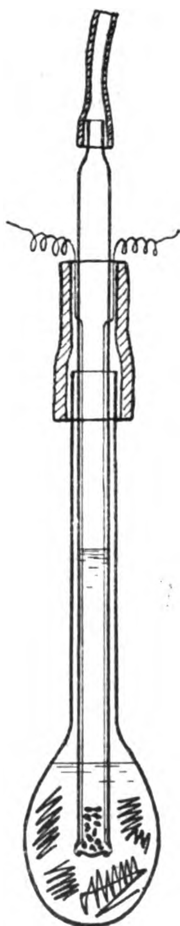


Fig 1.

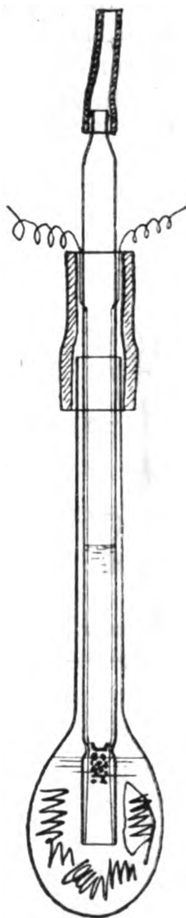
Die Alkalimetalle.

Betreffs der Kolloidalen Lösungen der Alkalimetalle habe ich früher (l. c.) nur die Farben der Natrium- und Kaliumkolloide und deren grosse Instabilität erwähnt. Ich kann jetzt etwas Näheres über die erforderlichen Versuchsbedingungen mitteilen.

[1] H MOISSAN: Comptes rendus, 133, 767.

Digitized by Google

Als Lösungsmittel habe ich stets Aethyläther verwendet, der mit grösster Sorgfalt gereinigt und getrocknet wurde. Wegen der grossen Oxydierbarkeit der Alkalimetalle muss die Kolloiddarstellung in indifferenter Atmosphäre geschehen. Als solche eignet sich reiner, auf elektrolytischem Wege[1] gewonnener Wasserstoff sehr gut. Fig. 1 zeigt ein Zerstäubungsgefäss, das recht gute Dienste leistet. Es besteht aus einem äusseren, kleinen, langhalsigen Kolben und einem darin gut passenden Glasrohr aus schwer schmelzbarem Glas. Dieses ist unten zugeblasen und kommuniziert nur durch einige kleine Löcher mit dem Kolben. Die Elektroden (Platindrähte) sind im Inneren des Glasrohres an die Wände gedrückt und reichen von unten bis zu dem aus dem Kolben herausragenden Teil des Rohres, wo sie den Glaswand durchsetzen und darin eingeschmolzen sind. Vermittelst eines über ein Teil des Glasrohres und des Kolbenhalses geschobenen Kautschukschlauches werden Kolben und Rohr gasdicht mit einander verenigt. Man füllt den Kolben zuerst mit möglichst reinem Aether. Zum weiteren Schutz wird Natriumdraht darin noch eingepresst. Das Rohr ist alsdann einzusetzen und mit einer Schicht ($^1/_2$—2 cm) von Metallstückchen zu beschicken. Das specifische Gewicht der Alkalimetalle ist ein derartiges, dass bei dieser Schichtdicke der günstige Entladungsform sich ausbildet. Die elektrostatischen Kräfte besorgen hier die Bewegung der Metallstückchen. Vor der Kolloidherstellung wird reiner, trockener Wasserstoff längere Zeit (30^m—45^m) durch das Rohr eingeleitet. Vermittelst eines zwischen dem Rohr und dem Kautschukschlauch eingeschobenen Metalldrahtes stellt man einen kleinen Spalt hervor, um das Ausströmen der Gase zu ermöglichen. Durch ein T-Stück ist der Apparat noch mit einer Wasserluftpumpe vereinigt


Fig. 2.

[1] VÈZES u. LABATUT: Zeitschr. f. anorg. Ch. 32, 464.

Digitized by Google

(siehe Fig. 2). Nach beendeter Wasserstoffdurchleitung wird der Metalldraht zwischen dem Rohr und dem Schlauche entfernt, eine gewisse Menge Lösungsmittel in das Rohr aufgesaugt und die Platindrähte mit der Elektricitätsquelle verbunden. Das Funkenspiel stellt sich dabei von selbst ein. Um die Farbe etc. der gebildeten kolloidalen Lösung besser beobachten zu können, ist dieselbe nach Belieben im Rohre hinaufzusaugen.

In dieser Weise gewinnt man leicht kolloidales Natrium. Für die Herstellung von kolloidalem Kalium, Rubidium und Cæsium ist der mit diesem Apparate erzielte Reinheit etc. nicht hinreichend, man muss ausserdem tiefe Temperaturen verwenden. Diesbehufs wird der Kolben in ein Weinhold'sches Vakuumgefäss eingetaucht, das mit einer geeigneten Kältemischung beschickt ist (z. B. mit fester Kohlensäure und Aceton).

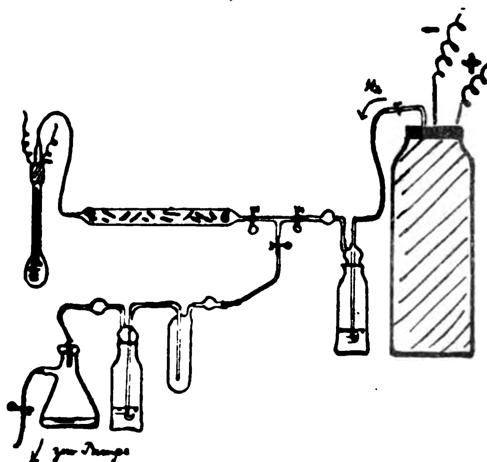


Fig. 3.

Um kolloidales Lithium zu gewinnen muss der Apparat etwas abgeändert werden. Lithium schwimmt nämlich auf Aether und man hat deshalb durch besondere Vorrichtungen dafür zu sorgen, dass die Metallstückchen unter der Flüssigkeitsoberfläche gehalten werden. Fig. 3. zeigt einen derartigen Apparat. Das Glasrohr trägt unten eine kleine Glocke die oben durchlöchert ist. Der Kolben wird mit Aether bis in den Hals gefüllt, die Lithiumstückchen werden zugefügt und alsdann das Rohr mit der Glocke hineingeschoben. Das Metall sammelt sich dabei im oberen Teil der Glocke. Die Zerstäubung ist am besten bei tiefer Temperatur auszuführen.

Die Farben der kolloidalen Alkalimetalllösungen bei verschiedener Teilchengrösse sind neben den Gasfarben in folgender Tabelle verzeichnet.

Digitized by Google

Metall.	Farbe des Aethylätherosoles.		Farbe des Gases.
	Kleinere Teilchen.	Grössere Teilchen.	
Li	Braun.	Braun.	——
Na	*Purpur*—Violett.	Blau.	*Purpur.*
K	Blau.	*Blaugrün.*	*Blaugrün.*
Rb	*Grünlichblau.*	Grünlich.	*Grünlichblau.*
Cs	Blaugrün.	Grünlichgrau.	——

In der Reihe Natrium, Kalium, Rubidium, Cæsium sind einige sehr interessante Gesetzmässigkeiten zu erkennen. Erstens treten Beziehungen zwischen Atomgewicht und Farbe der kolloidalen Lösung auf. Mit steigendem Atomgewicht wandert nämlich die Farbe von den kleineren zu den grösseren Wellenlängen. Kolloidales Natrium ist violett — einer Lösung von Kaliumpermanganat sehr ähnlich — Kalium blau, Rubidium blau mit einem Stich ins Grünliche, und Cæsium blaugrün, alles bei kleinster Teilchengrösse. Zweitens ist die Farbe von der Grösse der Metallteilchen abhängig. Bei beginnender Koagulation wächst bekanntlich die Teilchengrösse und dies bewirkt hier eine Wanderung der Farbe nach den grösseren Wellenlängen, wie aus der Tabelle hervorgeht. Man hat mehrmals darauf hingewiesen, dass zwischen Teilchengrösse und Farbe keine einfache Relationen bestehen. In diesem Falle tritt jedoch, scheint es mir, eine derartige Gesetzmässigkeit in unverkennbarer Weise zu Tage.[1]

Weiter ist die Übereinstimmung der Farbe im Kolloidal- und Gaszustande sehr auffallend. In der Litteratur kommen nur kurze und unvollständige Notizen über die Gasfarben der Alkalimetalle vor, ja die Farbe des Cæsiumgases ist meines Wissens überhaupt noch nicht erwähnt worden. Für Natrium und Rubidium stimmen die Farben sehr gut überein. Das Kaliumgas ist bei niederer Temperatur blaugrün, das Kaliumkolloid mit grösseren Teilchen ist ebenfalls blaugrün bis grün, bei kleinster noch erreichter Teilchengrösse aber blau. Es wäre von hohem Interesse, die Farben der Alkalimetallgase bei verschiedenen Temperaturen genauer kennen zu lernen, deren Absorbtionsspektra zu bestimmen und mit den-

[1] vergl. Zsigmondy: Zeitschr. f. Elektrochemie 36 (1902).
Siedentopf u. Zsigmondy: Drud. Ann. 10, 35.
Zsigmondy: Zur Erkenntniss d. koll. Lösungen s. 112.
Sidentopf: Verh. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. Okt. 1905.

Digitized by Google

jenigen der kolloidalen Lösungen zu vergleichen. Besonders würde eine Bestimmung des Cæsiumdampfes wertvoll sein, um zu sehen, ob die obenwähnten Beziehungen sich auch zu diesem Metalle erstrecken. Sicherlich stehen aber grosse Schwierigkeiten einer derartigen Untersuchung entgegen – greifen ja diese Dämpfe in der Tat fast alle Gefässe an; ein Umstand, der z. B. alle Dampfdichtebestimmungen auf diesem Gebiete fraglich oder wenigstens sehr unsicher gemacht hat.

Lithium zeigt ein sehr abweichendes Verhalten und erinnert mehr an Magnesium, wie es ja auch aus seinen chemischen Eigenschaften zu erwarten ist.

Hinsichtlich der relativen Stabilität ist von Natrium bis Cæsium eine stetige Abnahme zu bemerken. In dem oben beschriebenen Apparate lässt sich kolloidales Natrium in sehr konzentrierter Lösung 6—7 Stunden ziemlich unverändert aufbewahren, während das Cæsium nur bei tiefer Temperatur in verdünnter Lösung sich herstellen lässt. Um auch diese Sole bei Zimmertemperatur stabil zu erhalten, habe ich weitere Versuche mit verbesserten Apparaten in Angriff genommen. Darüber hoffe ich in einer späteren Mitteilung berichten zu können.

Die Alkalierdmetalle.

Sämtliche Vertreter dieser Gruppe, mit Ausnahme des Radiums, habe ich in kolloidale Lösung gebracht. Als Lösungsmittel diente Isobutylalkohol. Sie sind sehr stabil, scheinen unbegrenzt lange Zeit haltbar zu sein.

Metall.	Farbe des Isobutylalkosoles.	
	Durchgehendes Licht.	Reflektiertes Licht.
Ca	Scawarzbraun.	Schwarz.
Sr	Schwarzbraun.	Schwarz.
Ba	Rothbraun.	Grau.

Übrige Metalle.

So weit das mir zur Verfügung stehende Material ausreichte, habe ich die Kolloidherstellung der übrigen Metalle fortgesetzt. Die Methode versagt niemals. In folgender Tabelle habe ich die Farben und die relative Stabilität der Isobutylalkosole zusammengestellt. Nur bei Thallium wurde

Digitized by Google

Aethyläther bei tiefer Temperatur verwendet. Dieses Metall reagiert nämlich mit Isobutylalkohol. Ein eigentümliches Verhalten zeigt Quecksilber. Bei Zimmertemperatur wird dasselbe bekanntlich nur zu grauen Suspensionen zerstäubt — so z. B. in den Quecksilberunterbrechern. Bei tiefer Temperatur erhält man dagegen eine schöne, rehbraune kolloidale Lösung. Nach einer bis zwei Stunden tritt jedoch Koagulation ein, wenn die Lösung auf Zimmertemperatur gebracht wird. Bei —80° ist der Isobutylalkohol dickflüssig und sehr zähe. Der gebildete Quecksilberkolloid bleibt deshalb in der Form einer braunen Masse an der Quecksilberoberfläche liegen, und erst nach Verminderung der Viskosität durch Erwärmen wird es möglich den Kolloid gleichförmig im Lösungsmittel zu verteilen. Das Diffusionsvermögen der kolloidalen Lösungen ist ja in der Tat ein sehr geringes. Dies zeigt sich auch in den Lösungsmitteln von hoher Fluidität. Sorgt man z. B. während der Herstellung von kolloidalem Natrium dafür, dass keine merkliche Wärmeströmungen im Aether stattfinden, so wird bei der Zerstäubung das gebildete Kolloid explosionsartig fortgeschleudert und bleibt als prächtig purpurfarbene Protuberanzen lange Zeit im farblosen Lösungsmittel stillstehen.

Metall.	Farbe des Isobutylalkosoles.		Stabilität.
	Durchgehendes Licht.	Reflektiertes Licht.	
Mg	Braun.	Grau.	Unbegrenzt.
Zn	Braunrot.	Grauschwarz.	»
Cd	Braun.	Grauschwarz.	»
Hg	Rotbraun.	Grau.	1—2 Stunden.
Cu	Schwarz (m. e. Stich i. Grünlich).	Blauschwarz.	20 »
Ag	Grünlichbraun.	Schwarz.	24 »
Au	Dunkelviolett.	Schwarz.	28 »
Al	Schwarz.	Grauschwarz.	Unbegrenzt.
Tl	Braun.[1]	Schwarz.[1]	——
La	Schwarz (m. e. Stich ins Violett).	Schwarz.	20 Stunden.
Ce	» »	Schwarz.	Unbegrenzt.
Sn	Braunrot	Grau.	»
Pb	Braun.	Schwarz.	»
As	Rotbraun.	Braunschwarz.	15 Stunden.

[1] Lösungsmittel Aethyläther bei tiefer Temperatur

Digitized by Google

Metall.	Farbe des Isobutylalkosoles.		Stabilität.
	Durchgehendes Licht.	Reflektiertes Licht.	
Sb	Braunrot.	Schwarz.	20 Stunden.
Bi	Braun.	»	Unbegrenzt.
V	Braunschwarz.	»	1—2 Wochen.
Ta	»	»	»
Cr	»	»	»
Mn	»	»	»
Mo	»	»	Unbegrenzt.
W	»	»	»
U	»	»	12 Stunden.
Fe	»	»	Unbegrenzt.
Co	»	»	»
Ni	»	»	35 Stunden.
Pd	»	»	Unbegrenzt.
Ir	»	»	40 Stunden.
Pt	»	»	Unbegrenzt.

Die unter »Stabilität» verzeichneten Resultate sind aus einer Versuchsreihe unter möglichst gleichen äusseren Bedingungen gewonnen. Eine Angabe z. B. »20 Stunden» ist so zu verstehen, dass nach Verlauf dieser Zeit die Selbstkoagulation beendigt, und das Lösungsmittel wieder klar geworden war. Die Angaben sind naturlich wenig genau, und ich beabsichtige damit nur eine Vorstellung von der Grössenordnung der Stabilität beizubringen. Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist dieselbe ausserordentlich verschieden. Gewisse Elementengruppen scheinen weniger stabil als andere zu sein z. B. die Gruppen: Kupfer, Silber und Gold; Arsen und Antimon. Bestimmte Gesetzmässigkeiten sind jedoch nicht zu erkennen. Auch »die kathodische Härte» wechselt beträchtlich, wie ich es schon betreffend Zink und Aluminium erwähnt habe.

Metalloide, Oxyde, Sulfide etc.

Die Verwendbarkeit der zerstäubenden Wirkungen des Hochspannungslichtbogens zur Darstellung kolloidaler Lösungen ist durch das elektrische Leitvermögen des Materials bedingt. Viele andere Substansen als die Metalle fallen indessen innerhalb dieser Grenze. So habe ich z. B. kolloi-

Digitized by Google

dalen Kohlenstoff,[1] Silicium,[2] Selen[2] und Tellur mit dieser Methode hergestellt.

Element.	Farbe des Isobutylalkosoles		Stabilität.
	Durchgehendes Licht.	Reflektiertes Licht.	
C	Gelblichbraun.	Graubraun.	Unbegrenzt.
Si	Braungelb.	Dunkelgrau.	»
Se	Cinnoberrot.	Weisslichrot.	1—2 Tagen.
Te	Braun.	Schwarz.	Einige Std.

Bei Herstellung kolloidalen Selens verwendet man die bestleitende Modifikation. Mit nur einem einzigen kleinen Hochspannungslichtbogen enstehen in kurzer Zeit (1—3 Minuten) tiefgefärbte Lösungen. Es scheidet sich aber zugleich ein rotbraunes Koagulum ab und die Lösungen sind wenig stabil. Kolloidales Selen ist neulich von MÜLLER und NOWAKOWSKI[3] durch eine »elektrolytische» Zerstäubungsmethode erhalten. Vermittelst des von mir beschriebenen Verfahrens erfolgt die Zerstäubung viel schneller. Meine Lösungen scheinen übrigens mit denen von MÜLLER und NOWAKOWSKI völlig übereinzustimmen. Auch bei der Zerstäubung vermittelst des Hochspannungslichtbogens entwickelt sich reichlich Selenwasserstoff.

Weiter sei erwähnt, dass viele Mineralien in dieser Weise mehr oder weniger leicht zerstäuben z. B. Magneteisenstein, Kupferglanz, Molybdänglanz etc. Wegen des grossen elektrischen Leitungswiderstandes erfolgt indessen bei derartigen Materialien die Zerstänbung sehr langsam.

Für die Herstellung kolloidaler Lösungen von Stoffen mit sehr geringem elektrischen Leitvermögen verwende ich ein anderes Verfahren, das, wenn auch in Effektivität mit der Methode zur Darstellung kolloidaler Metalle nicht vergleichbar, doch in vielen Fällen sich als brauchbar erwiesen hat. Es besteht in der Speisung einer im Lösungsmittel verlaufenden Funkenstrecke mit dem zu zerstäubenden Material in Pulverform. Ich bediene mich eines Apparates von folgender Gestalt

[1] vergl. DEGEN: Diss. Greifswald 1903.
[2] vergl. LOTTERMOSER: Anorganische Colloide (1901). S. 25, 26.
[3] E. MÜLLER u. R. NOWAKOWSKI: Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. 38, 3779 (1905).

Digitized by Google

(Fig. 4). In einem Glastrichter mit plangeschliffenem oberem Rande ist ein konisches Aluminiumgefäss eingesetzt, das mit Pulver und Lösungsmittel beschickt wird. Den Trichter bedeckt man mit einer Glasscheibe, in deren Mitte ein Loch zur Einführung eines Aluminiumdrahtes gebohrt ist. Mittels des Trichterrohres kann der Apparat gut isoliert befestigt werden. Aluminiumgefäss und -Draht werden mit der Elektricitätsquelle verbunden und ein Funkenspiel im Inneren der Flüssigkeit hergestellt. Dabei wird zweckmässig der Aluminiumdraht zur Erde abgeleitet um eine bequeme Einstellung mit unbewaffneter Hand zu gestatten. Mit diesem Apparate gelingt z. B. die Herstellung der Isobutylalkosole von Schwefel, Phosphor, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Berliner blau etc. Versucht man Salze zu zerstäuben, so entstehen oft die kolloidalen Lösungen der Hydroxyde; so gibt z. B. Kaliumpermanganat kolloidales Manganhydrat. Die Ausbeute ist indessen gering, man muss die Lösungen durch Eindampfen konzentrieren. Zur Herstellung kolloidales Phosfors verwendete ich die rote Modifikation. Dieselbe hat leider in Isobutylalkohol eine merkliche Löslichkeit, der gelbe Phosphor ist aber in dieser Hinsicht weit ungünstiger. Die kolloidale Lösung zeigt deutlich den Tyndall'schen Lichtkegel. Im durchfallenden Lichte war sie fast farblos (schwach gelblich), im reflektierten fleischrot.

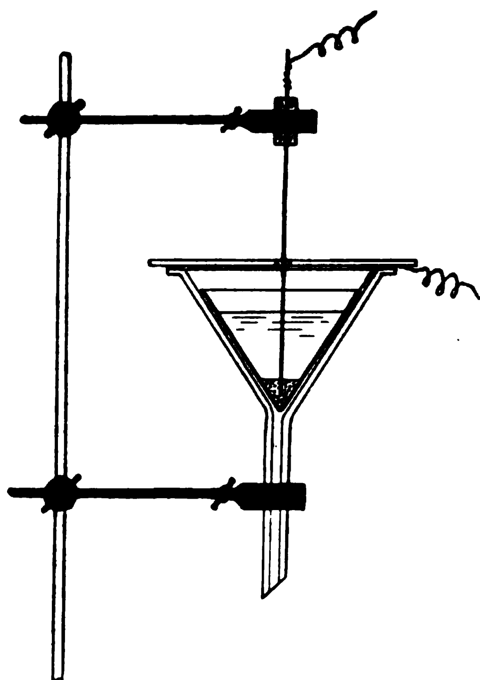


Fig. 4.

Digitized by Google

Zum Schluss erlaube ich mir nochmals daran zu erinnern, dass meine Arbeiten auf diesem Gebiete keineswegs abgeschlossen sind. Besonders werde ich mir der Erforschung der physiko-chemischen Konstanten dieser interessanten Stoffe zuwenden, und möchte ich mir deshalb die weiteren Untersuchungen vorbehalten.



Tryckt den 28 juni 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.

BAND 2. N:o 22.

Zur Kenntnis der Pseudosäuren.

Von

H. EULER.

Mitgeteilt am 11. April 1906 durch S. ARRHENIUS.

Nach MICHAEL[1] und NEF[2] wird jetzt, wohl allgemein, angenommen, dass bei der Salzbildung der Nitroparaffine eine Umlagerung eintritt, nach dem Schema



$$R.CH_2-NO_2+NaOH \rightarrow R.CH=NOONa+H_2O$$

Das Salz und die entsprechende Wasserstoffverbindung, die »Säure», haben also verschiedene Konstitution. Für diese Körper hat HANTZSCH die Bezeichnung »Pseudosäuren» eingeführt. Nach dem Vorgang von HOLLEMANN konnte HANTZSCH durch Verfolgung des elektrischen Leitvermögens zeigen, dass die Neutralisation der Nitroparaffine mit Alkali nicht momentan, sondern messbar langsam verläuft. Man folgert nun, dass die zur Neutralisation erforderliche Zeit durch die Umlagerung im Molekül bedingt ist, da ja die Neutralisation gewöhnlicher Säuren unmessbar rasch verläuft.

Die Bezeichnung »Pseudosäure» (und die entsprechende »Pseudobase») hat HANTZSCH dann von dieser Körpergruppe auf eine grosse Anzahl von Verbindungen ausgedehnt, welche das Phänomen der langsamen Neutralisation nicht zeigen. Bei einem Teil derselben war Tautomerie nachgewiesen, bei

[1] J. pr. Ch. [2] 37, 507 [1888].

[2] Annalen 270, 330 [1892]; 280, 263, 290 [1894]. Ber. d. d. chem. Ges. 29, 1222.

Digitized by Google

anderen finden sich chemische Anhaltspunkte für das Auftreten tautomerer Formen nicht.

Unter den »Pseudosäuren» bezw. »Pseudobasen» seien folgende Verbindungen angeführt:

Nitroparaffine.

Nitroform; Nitroaceton; Nitrolsäuren.

Oxythiazole.

Cyanirte Säureamide (Benzolsulfoncyanamid).

Anti (Iso) diazohydrate; Nitrosamine; Nitramine (Methylnitramin, Nitrourethan).

Oxyazokörper.

Pyrazolone.

Oxime besonders Oximketone.

Nitrophenole.

Unter den angeführten Körpern befinden sich neben Diazokörpern Nitroverbindungen u. a. zahlreiche wichtige Farbbasen. HANTZSCHS Charakteristik der Pseudoelektrolyte ist wegen der allgemeinen Bedeutung, welche die Kenntnis der Umlagerungen für die theoretische Chemie besitzt, bereits mehrfach diskutiert worden und hat in Lehr- und Handbüchern [1] Aufnahme gefunden.

Diese Mitteilung soll einen Beitrag zur Charakteristik der hierhergehörigen Verbindungen liefern.

Nach HANTZSCH [2] sind Körper als Pseudoelektrolyte anzusehen,

1. wenn sich langsame Neutralisationsphänomene beobachten lassen;

2. wenn eine nicht oder kaum leitende Wasserstoffverbindung ein nicht oder kaum hydrolysiertes Alkalisalz erzeugt, oder wenn überhaupt abnorme Beziehungen zwischen der Dissociationskonstante der Wasserstoffverbindung und der Hydrolyse ihrer Alkalisalze bestehen.

3. Abnorm grosse und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, sowie abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissociationsgrade und Dissociationskonstanten bei tautomeren Stoffen weisen auf das Vorhandensein von Jonisationsisomerie hin.

---

[1] Siehe Meyer-Jacobsons Lehrb. d. org. Chemie. II. Aufl. I p. 417.

[2] Ber. d. d. chem. Ges. 32, 575. [1899].

Digitized by Google

4. Wenn eine Wasserstoffverbindung mit Ammoniak nicht direkt additiv ein Salz bildet, wohl aber indirekt, d. i. unter Mitwirkung von Wasser, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure.

5. Die Existenz abnormer Hydrate bei tautomeren Stoffen ist ein chemischer Hinweis darauf, dass die betr. wasserfreien Substanzen Pseudosäuren sind, die nur indirekt, unter vorheriger Erzeugung eines Additionsproduktes vom Hydrattypus Salze bilden.

6. Wasserstoffverbindungen mit abnormer Leitfähigkeit in wässrigem Alkohol sind Pseudosäuren.

7. Eine in Wasser (oder anderen dissociierenden Lösungsmitteln) farblos lösliche Wasserstoffverbindung, welche farbige Jonen und farbige feste Alkalisalze erzeugt, ist eine Pseudosäure.

Diese Merkmale sind zum Teil nur fakultativ, es soll also nach Hantzsch nicht notwendig sein, dass jede Pseudosäure dieselben alle aufweist. Ferner ist hervorzuheben, dass dieselben empirisch gefunden sind; zwar kann für das Eintreffen derselben eine mehr oder weniger plausible Deutung gegeben werden, eine strengere Herleitung der aufgestellten Sätze, besonders aber quantitative Beziehungen existieren nicht.

Es ist nun zu fragen, ob und in welchen Fällen die Annahme von Umlagerungen durch die obigen Kriterien wahrscheinlich gemacht oder bewiesen wird.

Abgesehen von denjenigen Pseudosäuren, welche zeitlich messbar neutralisiert werden und wohl eine Klasse für sich bilden, lassen sich Hantzschs Pseudosäuren in zwei recht verschiedene Gruppen teilen.

Die erste derselben umfasst nicht oder kaum leitende und neutrale oder fast neutrale Wasserstoffverbindungen, deren Natriumsalze nur schwach hydrolysiert sind. »In dem elektrischen Gegensatz zwischen der Wasserstoffverbindung und ihren Alkalisalzen liegt einer der wichtigsten Gründe für die Notwendigkeit der Annahme einer konstitutiven Verschiedenheit zwischen den betreffenden Wasserstoffverbindungen (Pseudosäuren) und den aus ihnen entstehenden Salzen.[1]

[1] Ber. d. d. chem Ges. 32, 3066 [1899].

Digitized by Google

Auf diese Klasse von Pseudosäuren soll hier nicht näher eingegangen werden. Es soll nur bemerkt werden, dass das für diese Körper geltende Kriterium sich in der in obigem Satz 2 ausgesprochenen Allgemeinheit nicht aufrecht halten lässt. Auf Grund sehr exakter Versuche über die amphoteren Eigenschaften des Acetoxims hat H. LUNDÉN [1] auf die Bedingungen hingewiesen, unter welchen neutral reagierende Wasserstoffverbindungen Salze von geringer Hydrolyse bilden können. [2]

Die Anzahl der einer zweiten Klasse von Pseudosäuren angehörigen Körper ist erheblich grösser. Es sind zum grössten Teil Säuren von der Stärke etwa der Essigsäure, deren Dissociationskonstante also von der Grössenordnung 10^{-5} ist. Sie werden von HANTZSCH als Pseudosäuren angesprochen teils wegen der »Ammoniakreaktion», teils wegen des anormalen Einflusses der Temperatur oder des Alkohols auf die elektrische Leitfähigkeit, teils wegen auftretender Farbenänderungen. Anormale Hydrolyse ihrer Salze ist bei denselben — abgesehen von zwei Pyrazolonen und Isonitrosodiketohydrinden — nicht nachgewiesen. Ich habe an zwei Säuren dieser Gruppe Messungen angestellt und zwar an der Diazobenzolsäure (Phenylnitramin) und an der Violursäure.

Phenylnitramin wurde nach der Vorschrift ihres Entdeckers [3] aus Isodiazobenzolkalium dargestellt, und zwar durch Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung.

Die rein weisse Substanz schmolz bei 46,7° und hielt sich während eines Tages auch in Lösung vollständig unzersetzt. Die absolute Reinheit des Präparates geht sowohl aus dem Schmelzpunkt sowie aus der guten Konstanz des Affinitätskoeffizienten hervor. Gleichwohl bräunte sich eine in einem Präparatenröhrchen eingeschmolzene Probe sogar bei starkem diffusem Tageslicht in 10 Tagen.

Die Leitfähigkeit des Phenylnitramins ist auf BAMBERGERS Veranlassung zuerst von Hrn. HÄUPTLI [4] gemessen worden. Indessen dürfte Hr. HÄUPTLI eine schon etwas zersetzte

---

[1] Dieses Archiv, Bd. 2. Nr. 11. 1895.

[2] Vergl. auch die Diskussion betr. die Kakodylsäure. v. ZAWIDZKI, Ber. d. d. chem. Ges. 36, 3325 [1903] und 37, 153 [1904]. HANTZSCH, ebenda 37, 1076 [1904]. v. ZAWIDZKI, ebenda 37, 2289 [1904] und die schliessliche Bestätigung der ZAWIDZKI'schen Arbeit durch JOHNSTON, ebenda 37, 3625 [1904].

[3] E. BAMBERGER, Ber. d. d. chem. Ges. 27, 915 [1894].

[4] Ber. d. d. chem. Ges. 27, 364 [1894].

Digitized by Google

Substanz bearbeitet haben.[1] Später hat Hr. BUCHNER[2] das Leitvermögen der Säure wieder bestimmt und berechnet hieraus die Dissociationskonstante 100 K (25) = 0,0023.

Ich habe die Leitfähigkeit zweier Präparate bei 18°, 10° und 1° bestimmt und zwar zweimal bei den beiden ersteren Temperaturen (bei fallender und steigender Temperatur). Die angegebenen Werte der molekularen Leitfähigkeit Λ sind also Mittelwerte aus 2—4 sehr gut übereinstimmenden Beobachtungen. V bezeichnet das Volumen, in welchem ein Mol. gelöst ist.

	$v = 50$		$v = 100$		$v = 150$		$v = 500$		$v = 1000$		$v = \infty$
Temperatur	Λ	$K\,10^7$	Λ	$K\,10^7$	Λ	$K\,10^7$	Λ	$K\,10^7$	Λ	$K\,10^7$	Λ
18°	9,90	175	13,75	171	16,6	167	31,0	179	42,57	179	340
10°							24,85	153	34,80	156	296,8
1°	6,19	129	8,40	124	10,5	127	19,00	129	25,86	124	246

Wir erhalten also als Mittelwerte für $K \cdot 10^7$

18°	175
10°	154
1°	126

Die Diazobenzolsäure ist also bei 18° fast genau so stark wie Essigsäure. Da ihre Alkalisalze ebenso unbedeutend hydrolisiert sind wie diejenigen der Essigsäure, so ist, wie erwähnt, das wichtigste Kriterium der Pseudosäuren hier nicht beobachtet worden und die Annahme einer Umlagerung bei der Salzbildung gründet HANTZSCH also auf seine anderen Sätze.

Was zunächst den Temperaturkoeffizienten der Dissociationskonstanten betrifft, welchen HANTZSCH in diesem Fall nicht gemessen hat, so ist derselbe allerdings grösser als derjenige der Essigsäure und ihrer Homologen. Indessen ist daran zu erinnern, dass schon bei der noch stärkeren Salicylsäure die Dissociationskonstante im gleichen Intervall um 15% steigt, und dass keine anderen Regelmässigkeiten hinsichtlich des Temperaturkoeffizienten gefunden sind als dass

[1] Die Vermutung, dass BAMBERGER keine vollständig reine Säure in Händen gehabt hätte, scheint mir nicht berechtigt.
[2] Ber. d. d. chem. Ges. 35, 266 [1902].

Digitized by Google

im allgemeinen sehr schwache Elektrolyte sehr grosse Temperaturkoeffizienten der Dissociationskonstante zeigen.[1] So steigt K für Anilin, Kakodylsäure u. a. viel stärker als für Diazobenzolsäure. Andererseits ist eine Reihe von Elektrolyten bekannt, deren Dissociationskonstante mit der Temperatur stark abnimmt. So z. B. Dichloressigsäure,[2] Nitrobenzoesäure,[3] welche, da sie von der Mehrzahl der organi-Säuren abweichen, ebenfalls zu den »Pseudosäuren» gerechnet werden müssten. Zweifellos werden alle physikalischen Eigenschaften im Grunde durch die chemische Konstitution bestimmt. Aber es bedarf wohl eines umfangreicheren Tatsachenmaterials als es im vorliegenden Fall vorhanden ist um zu entscheiden was als anormal anzusehen ist.

Auch aus der Leitfähigkeit der Diazobenzolsäure in wässrigem Alkohol habe ich keine Anhaltspunkte für ein anormales Verhalten dieser Säure gewinnen können.

Als Lösungsmittel wurde ein Wasser-Alkoholgemisch angewandt, welches 45 Gewichtsprozent Alkohol enthielt. Die Messungen sind bei 18° ausgeführt.

Diazobenzolsäure

v	Λ	K
50	0,979	0 000126
100	1,391	0,000127
200	1,928	0,000125
∞	124	

Essigsäure

v	Λ	K
50	1,030	0,000120
100	1,459	0,000122
200	2,026	0,000123
∞	127	

Wir erhalten also folgende Werte für K . 106

	Wasser	45 % Alkohol
Diazobenzolsäure	17,5	1,26
Essigsäure . . .	17,8	1,21

Wie ersichtlich, ist der Unterschied, welcher das Lösungsmittel in den Dissociationskonstanten der beiden Säuren nach

[1] Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. 36, 663 [1901].
[2] Arrhenius, Zeitschr. f. phys Chem. 4.
[3] Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 267 [1896].

Digitized by Google

HANTZSCH hervorrufen sollte, sehr gering. Nun sind nach HANTZSCHS Messungen an anderen Säuren allerdings grössere Differenzen zu erwarten, wenn stärkerer oder absoluter Alkohol als Lösungsmittel angewandt wird. Indessen kommt die Leitfähigkeit des Lösungsmittels dann erheblich gegen diejenige der Säure in Betracht und es wird, wie T. GODLEWSKI[1] bemerkt, schwer, einen konstanten Affinitätskoeffizienten zu finden. Andererseits habe ich mich nicht, wie dies HANTZSCH tut, mit dem Vergleich von Leitfähigkeiten begnügen wollen ohne die Garantie für die Richtigkeit der Messung zu haben, welche die Dissociationskonstante liefert.

Schliesslich habe ich die »Ammoniakreaktion» an der Diazobenzolsäure angestellt und teile nur in Kürze das Resultat derselben mit, ohne mich auf eine Kritik derselben einzulassen.

0,02 g Phenylnitramin gelöst in 10 ccm absolut trockenem Benzol wurde im geschlossenen Apparat unter sorgfältigstem Ausschluss von Feuchtigkeit tropfenweise mit 0,5 bezw. 1, 2 und 5 ccm einer absolut wasserfreien 0,03 norm. Lösung von Ammoniak in Benzol versetzt. Gleichzeitig mit jedem Versuch wurde ein genau analoger mit Benzoesäure angestellt.

Bei allen Versuchen sowohl mit Phenylnitramin als mit Benzoesäure trat *sofort* nach der Vermischung deutliche Fällung ein; beim Phenylnitramin zeigte sich nicht die geringste Andeutung einer Verzögerung.

Zum gleichen Ergebnis führten Versuche mit stärkeren Konzentrationen.

0,2 g Phenylnitramin gelöst in 10 ccm absolut trockenem Benzol wurden unter den gleichen Massregeln mit 0,5 bezw. 1, 2, 5 ccm 0,1 n benzolischem Ammoniak versetzt. Keinerlei Unterschiede gegenüber Parallelversuchen mit Benzoesäure. *Einer vollkommen trockenen benzolischen Ammoniaklösung gegenüber verhält sich unter obigen Umständen Diazobenzolsäure also genau wie Benzoesäure.*

Das gegenteilige Resultat von HANTZSCH bleibt noch aufzuklären.

Aus den beschriebenen Versuchen möchte ich hier, um eine eventuelle Diskussion nicht zu komplizieren, keine andern Schlüsse ziehen, als dass *physikalisch-chemische Beweise für*

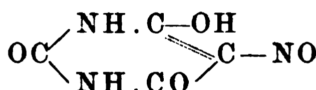
[1] Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie, 1904 Nr. 6.

Digitized by Google

eine Umlagerung der Diazobenzolsäure (des Phenylnitramins) bei der Salzbildung nicht erbracht sind.

Als zweites Versuchsmaterial, welches zur gleichen Gruppe der HANTZSCH'schen Pseudosäuren zu rechnen ist, habe ich *Violursäure* gewählt und zwar wegen der nahezu gleichen Stärke dieser Säure mit der zuerst bearbeiteten und ferner wegen des von HANTZSCH aufgestellten Kriteriums der Farbenänderung.

Während nach OSTWALD und J. WAGNER [1] undissociierte Violursäure farblos ist und das Violursäurejon die charakteristische Farbe besitzt nimmt HANTZSCH und mit ihm GUINCHARD [2] an, dass der Übergang von der farblosen Violursäure in das intensiv gefärbte Jon mit einer Umlagerung im Molekül verbunden ist derart, dass den Violuraten nicht die als Pseudoviolursäure zu bezeichnende farblose Säure zu Grunde liegt, sondern eine damit isomere Säure



Die durch Bestimmung der Leitfähigkeit ermittelte Dissociationskonstante der Violursäure beträgt nach GUINCHARD bei 25° 0,0000273.

Da die Hydrolyse der Alkalisalze bei dieser Säure sehr schwierig zu messen wäre, habe ich durch Leitfähigkeitsmessungen die Hydrolyse des Anilinsalzes der Violursäure mit der Hydrolyse des gleichen Salzes der Essigsäure verglichen.

Es ergab sich für 18°:

Mischung gleicher Raumteile	K	Λ_{100}
$^1/_{50}$ n Essigsäure + $^1/_{50}$ n Anilin . .	0,0003145	31,75
$^1/_{50}$ n Violursäure + $^1/_{50}$ n Anilin .	0,0002820	28,20

Messungen an verdünnten Natriumvioluratlösungen ergaben bei 18° $\Lambda_\infty = 24{,}6$.

Hieraus ist leicht zu berechnen, dass die Hydrolyse der Violurate gerade so gross ist, als aus der Leitfähigkeit der

[1] Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 314 [1893].
[2] Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1723 [1899].

Digitized by Google

freien Säure sich berechnen lässt, bezw. dass Hydrolyse des Salzes und Dissociationskonstante der Säure bei der Violursäure in derselben Beziehung steht, wie bei der Essigsäure.

Wenn sich nun die wässrige Lösung der freien Wasserstoffverbindung genau so verhält, wie dies nach der Hydrolyse ihrer Salze zu erwarten ist, so steht gewiss die Annahme frei, dass der sehr kleine nicht dissociierte Anteil eine andere Konstitution besitzt als die in der Lösung befindlichen Jonen, eine Annahme, welche sich allerdings schwer exakt beweisen lässt.

Aber für derartige Stoffe verliert die Theorie der Pseudosäuren ihren Inhalt. [1]

Es lässt sich leicht berechnen, dass wenn nach der Annahme von Hantzsch sich nur 99 % der undissociirten Violursäure oder Diazobenzolsäure als Pseudosäure in Lösung sind, so müsste die entsprechende echte Säure etwa doppelt so stark sein, wie Monochloressigsäure. (Siche Ber. d. d. chem. Ges. 39. 1614).

Abschliessend kann also gesagt werden, *dass bei einer grossen Klasse von Verbindungen die Annahme der Existenz von »Pseudosäuren» teils nicht genügend begründet, teils nicht notwendig ist.* Jedenfalls kommt Hantzschs eingangs erwähnten Merkmalen nicht der Charakter entscheidender Kriterien zu.

Damit sollen keineswegs Umlagerungen bei der Salzbildung im allgemeinen in Abrede gestellt werden. Spektroskopische Arbeiten haben ja auch mehrfach zu dieser Annahme geführt (I. W. Brühl, P. T. Müller).

Besonders wichtig scheint es mir, die Existenz und das Verhalten von Stickstoffsäuren und Stickstoffsalzen aufzuklären und an einem grösseren Material zu untersuchen, welche von denjenigen Eigenschaften, die Hantzsch den »Pseudosäuren» zuschreibt, für unzweifelhafte echte Stickstoffsäuren und Hydroxylsäuren $R_2C.OH$ charakteristisch sind.

---

[1] Die Annahme von farblosen Doppelmolekülen bezw. höheren Molekularkomplexen scheint mir näher zu liegen, um die Farblosigkeit der festen Säure zu erklären; die Analogie mit dem festen farblosen Nitrosobenzol ist ja sehr naheliegend.

Digitized by Google

II.

Bemerkungen über Diazokörper.

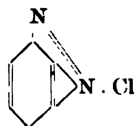
1. Für die Konstitutionsfragen in der Diazogruppe haben die eben mitgeteilten Versuche mit Phenylnitramin und Überlegungen bezüglich der Umlagerungen bei der Salzbildung insofern eine Bedeutung, als ja vom Verhalten des Phenylnitramins gewiss auf das des Phenylnitrosamins geschlossen werden kann. Welche Auffassung man auch von der Konstitution und den Umlagerungen dieser Körper hat, so wird man jedenfalls die Analogie zwischen Phenylnitramin und Phenylnitrosamin sowie zwischen den entsprechenden Salzen berücksichtigen müssen. Wenn auch, wie bekannt, von den beiden Substanzen letztere eine schwächere Säure ist, so dürfte ihre Dissociationskonstante doch höchstens fünfzigmal kleiner sein; ich kann die Angabe H. Goldschmidts, dass reines Isodiazobenzolkalium neutral reagiert [1] bestätigen.

2. Was die Hauptfrage der Diazochemie betrifft — Strukturisomerie oder Stereoisomerie — so spricht ja zweifellos die Existenz zweier isomerer Reihen in den 3 Körperklassen — Diazotaten, Sulfonaten, Cyaniden für die letztere Auffassung und dieselbe würde wohl allgemein angenommen werden, wenn in Anbetracht der Schwierigkeiten in der Diazotatreihe [2]

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2020 [1895].

[2] Das Hauptproblem liegt wohl in dem gegenseitigen Verhältnis von normalen (syn) Diazotaten, und Diazoniumsalzen. Ein erheblicher Mangel der jetzt allgemein angenommenen Diazoniumformel ist, dass dieselbe nicht zum Ausdruck bringt, weshalb nur aromatische und nicht aliphatische bezw. alicyklische Diazoniumsalze bilden. Das Symbol



bringt sowohl diesen wesentlichen Punkt zum Ausdruck als den Übergang

Digitized by Google

wenigstens für die Sulfonate und Cyanide strenger nachgewiesen wäre, dass Strukturisomerie wirklich ausgeschlossen ist oder wenn die nach der stereochemischen Auffassung dritte mögliche Reihe von Isomeren aufgefunden würde.

HANTZSCH und SCHULTZE haben zeigen können,[1] dass sich die Anticyanide in HANTZSCHs Nomenklatur zu Diazokarbonsäuren verseifen lassen, also die Gruppierung R.N=N.CN enthalten. Die für die Syncyanide vorliegende Strukturmöglichkeit R.N=N.NC hat HANTZSCH meines Wissens weder diskutiert noch durch Versuche ausgeschlossen. Einer diesbezüglichen Untersuchung steht bei den meisten Diazocyaniden die rasche Umlagerung in die Antiform im Wege und es ergibt sich als erste Aufgabe nach relativ stabilen Repräsentanten der Synreihe zu suchen.

Nach den Angaben von HANTZSCH[2] sollte das Tribromdiazobenzolsyncyanid äusserst beständig sein.

Ich kann diese Angabe nicht bestätigen. Wird frisch nach HANTZSCH dargestelltes Tribromdiazobenzolsyncyanid vom Schmelzpunkt 59°—60° in Alkohol bei Zimmertemperatur gelöst und das Lösungsmittel gleichfalls bei Zimmertemperatur verdunstet, so ist bereits nach 2 Stunden Umlagerung eingetreten. Auch Tribromsyncyanid eignet sich also zu oben angedeuteten Versuchen nicht. Nach relativ beständigen Syncyaniden wird im hiesigen Laboratorium weiter gesucht.

3. Di-diazocyanide sind bis jetzt nicht untersucht worden, wie überhaupt über die Isomerien von Diazoverbindungen, welche zwei Diazogruppen im Molekül enthalten, nichts bekannt ist.

Ich habe zu orientierenden Versuchen das Benzidin angewandt; der stereochemischen Theorie zufolge kann dasselbe

---

von Diazoniumsalz in Diazotat: $\overset{N}{\underset{R}{|}} \gg N.Cl \rightarrow \overset{N}{\underset{R}{|}} \diagdown NOH$

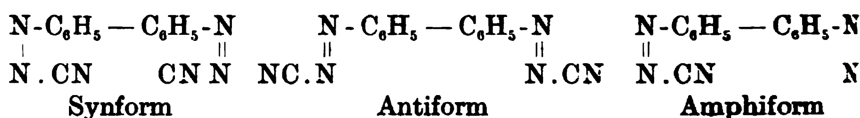
Bei dieser Gelegenheit sei auch darauf hingewiesen, wie gering die Analogie zwischen den sog. Diazoperbromiden bezw. Perhaloiden und den anorganischen bekannten Perhaloiden, z. B. KBr_3, ist. Letztere sind bekanntlich echte Salze, in Wasser leicht löslich und dissociiert in die Jonen $\overset{+}{K}$ und $\overset{-}{Br_3}$. Die Diazoperhaloide zeigen durchaus keine Salzeigenschaften, sodass die alte Erlenmeyer'sche Formel der Formulierung $R.\underset{N}{\underset{|\;\;|}{N}}.Br_2$ vorzuziehen ist.

[1] Ber. d. d. chem. Ges. 28. 2073 [1895].

[2] Ber. d. d. chem. Ges. 30 2529 [1897] und 33 2176 [1900].

Digitized by Google

drei isomere Dicyanide liefern:



1 Molekül Benzidin wird mit 2 Molekülen Natriumnitrit und 5 Molekülen Chlorwasserstoffsäure diazotiert. Die Lösung wird in der Kälte mit geringem Überschuss von Cyankalium versetzt, wodurch augenblicklich eine dunkelorangerote Fällung entsteht, welche abgesaugt, gewaschen und auf Ton getrocknet wird. Die trockene Substanz löst sich leicht in kaltem Chloroform und kann daraus in der Kälte unverändert umkrystallisiert werden. In reinem Zustand stellt sie ein ziegelrotes Pulver dar und zersetzt sich momentan, wenn sie im Kapillarröhrchen in ein Bad von 98—100° eingetaucht wird; sie ist durch diesen Zersetzungspunkt genau definiert und bleibt trocken wochenlang unverändert. Bei langsamem Erhitzen wird die Substanz unterhalb ihres Zersetzungspunktes mehr oder weniger vollständig in die Antiverbindung umgelagert und dann über 100° nur teilweise zersetzt.

Analyse: 0,1054 g Substanz gibt 28,7 ccm N (16°, 754 mm)
Ber. 32,3 % N
Gef. 31,8 % N

Schon bei kurzem Erwärmen mit Alkohol wird unter Gasentwicklung eine dunkle Lösung erhalten, welche beim Abkühlen ein braunschwarzes Pulver abscheidet. Dasselbe enthält ungefähr 2/3 des Stickstoffs des Syncyanids. Da die Einheitlichkeit dieses Produktes noch zweifelhaft ist, sollen weitere Angaben über dasselbe hier unterbleiben.

Im Verlauf von etwa 2 Tagen ist das labile Dicyanid vom Zersetzungspunkt 98°—100° in alkoholischer oder Chloroformlösung bei Zimmertemperatur in eine stabilere Form umgewandelt, welche langsam erhitzt sich allmählich zersetzt, beim Eintauchen des Kapillarröhrchens in heisse Schwefelsäure jedoch einen konstanten Explosionspunkt bei 180° zeigt.

Das Cyanid wird langsam unter Ammoniakentwicklung durch 2%ige Natronlauge in der Kälte [1] verseift; die filtrierte

[1] Auch bei vorsichtigem Erwärmen tritt leicht Zersetzung ein, wobei die Cyangruppe abgespalten und zu Carbonat verseift wird.

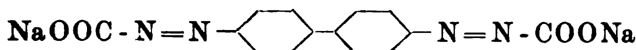
Digitized by Google

gelbrote Lösung scheidet nach dem Eindampfen orangegefärbte Flocken ab, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus wenig Wasser sodafrei waren.

Analyse: 0,1470 g Exsikkatortrockene Substanz verloren bei 100° 0,0153 g H_2O und gaben 0,0522 g Na_2SO_4

$C_{14}H_8N_4O_4Na_2 + 2H_2O$	Ber.	9,5% H_2O
	Gef.	10,4% H_2O
$C_{14}H_8N_4O_4Na_2$	Ber.	13,45% Na
	Gef.	12,8% Na

Die Substanz erweist sich hiernach als das *Natriumsalz* der bisher nicht bekannten *Benzidindidiazocarbonsäure:*





Tryckt den 26 juli 1906.

Upsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 23.

Meddelanden från Uppsala kemiska Laboratorium.

Bidrag till kännedomen om de föreningar, som bildas vid inverkan af ammoniak eller aminer på merkurisalter.

Af

D. STRÖMHOLM.

Meddelad den 11 april 1906 af O. WIDMAN och PETER KLASON.

Bland de rätt talrika grupper af oorganiska föreningar, där ett systematiskt revisionsarbete synes vara af nöden, är ofvannämnda en af de mera framträdande. Granskar man handböckernas långa listor på olika, mest amorfa föreningar, som erhållas af en enda kombination, såsom ammoniak-kvicksilfverklorid eller ammoniak-kvicksilfvernitrat, får man det intrycket, att en planmässig undersökning bör i väsentlig mån kunna förenkla dessa ämnens kemi. Den stora mängden olikartade formler visar också, att ett systematiseringsarbete utifrån rationella principer här är af nöden.

De kroppar som erhållas af ammoniak och merkurisalter $HgAc_2$ kunna lämpligen delas i två grupper, sådana där $Hg:Ac = 1:2$ och sådana där $Hg:Ac > 1:2$. Så höra bland klorföreningarna det s. k. smältbara precipitatet $(NH_3)_2HgCl_2$ till den förra gruppen, det osmältbara precipitatet NH_2HgCl och kloriden af MILLON's bas $NHg_2Cl + H_2O$ till den senare. — Den förra gruppens föreningar anser jag otvifvelaktigt böra uppfattas som ammoniakaliska föreningar. I litteraturen har utom denna uppfattning, som naturligtvis i fråga om detaljutförande berott af de skiftande teorierna om ammoniakaliska föreningar i

Digitized by Google

allmänhet, äfven en annan gjort sig gällande, i det man sökt innefatta samtliga dessa ammoniakderivat under ett schema; det sista och mest bekanta försöket härrör från RAMMELSBERG,[1] hvars uppfattningssätt sedermera af PESCI[2] så konsekvent som möjligt genomförts öfver hela området. Förhållandet är att bland i fast form existerande föreningar Hg : Ac = 1 : 2 äro diaminföreningarna de ojämförligt viktigaste; dessa afgifva vid behandling med vatten NH_4Ac och öfvergå till föreningar af den andra typgruppen, i sista hand till salter af MILLONS bas, hvilka RAMMELSBERG och PESCI skrifva NHg_2Ac; denna reaktion är reversibel. De lägga nu dessa sistnämnda föreningar till grund för hela sitt systematiseringsförsök och uppfatta alla de andra typerna såsom dubbelsalter af denna grundsubstans med NH_4Ac, diaminföreningarna t. ex. såsom $NHg_2Ac + 3 NH_4Ac$. Som bevis anföras en del reaktioner, nämligen den ofvannämnda reversibla reaktionen med ammoniumsalter samt andra som med denna stå i direkt samband; nämligen att det smältbara precipitatet $(NH_3)_2HgCl_2$ vid behandling med kalilut afger $^3/_4$ af sitt kväfve som ammoniak, det osmältbara precipitatet NH_2HgCl på samma sätt $^1/_2$, då i båda fallen kloriden af Millons bas NHg_2Cl återstår; vidare att samtliga föreningarna, om de försättas med korammoniumlösning (eller något annat ammoniumsalt) och få stå öfver svafvelsyra, afgifva vissa mängder ammoniak; detta beror naturligtvis på att den uppkomna diaminföreningen i lösning är starkt dissiocierad, men PESCI anser sig dock kunna genom bestämning af den afgifna ammoniakens mängd afgöra, huru mycket af substansens hela kväfvehalt som ursprungligen var bunden i komplexen NHg_2Cl. Denna uppfattning har väckt sådan uppmärksamhet, att den i DAMMER's bekanta handbok lägges till grund för framställningen. HOFMAN och MARBURG[3] hafva redan uttalat tvifvel angående beviskraften af en del af dessa reaktioner, men PESCI har vidhållit sin uppfattning.[4] Jag för min del kan blott säga, att jag finner samtliga de anförda skälen alldeles utan något värde för bedömande af formeln. Det är nämligen tydligt redan utaf den sist anförda reaktionen såväl som af andra skäl att dessa kroppar äro i

---

[1] *J. pr. Ch. 38*, 558.
[2] *Gazzeta 19*, 509; *20*, 485 m. m.
[3] *Annalen 305*, 191.
[4] *Gazzeta 30*, 1, 130.

Digitized by Google

lösning i hög grad dissocierade; det kan förekomma jämte hvarandra i lösningen ett antal system, som äro i jämnvikt med hvarandra. Man kan ej af den omständigheten att två olika fasta substanser stå i jämnvikt samtidigt med en dylik blandning, draga den slutsatsen, att deras formler bör ställas i något enkelt af lösningens sammansättning lätt tolkbart samband med hvarandra. Dylikt gäller för ej dissocierade substanser, för organiska ämnen, äfven för mera beständiga ammoniakaliska föreningar, men ej för sådana som de här ifrågavarande. Huru osäkra dylika slutsatser äro, är lätt att visa: under det å ena sidan (i närvaro af vattenfas) den reversibla reaktionen $NH_2HgCl + NH_4Cl \rightleftarrows (NH_3)_2HgCl_2$ äger rum, äger också (i torrt tillstånd) jämnvikter af formen $2NH_3 + HgCl_2 \rightleftarrows (NH_3)_2HgCl_2$ rum. Skulle man af dessa relationer vilja draga slutsatser angående sammansättningen, skulle man få alldeles olika resultat i de två fallen; men dylika slutsatser böra afvisas såsom obefogade. Utaf de formler som man uppställer för dylika föreningar får man därför ej begära så mycket som utaf formlerna för organiska ämnen; den viktigaste fordran blir, att det uppställda schemat så otvunget och smidigt som möjligt förmår upptaga alla kända föreningar af gruppen; kan man genom iakttagelser på lösningar få någon kännedom om de i lösningen befintliga molekylarterna, skall naturligtvis också tagas hänsyn härtill. Utaf flera skäl måste nu de RAMMELSBERG-PESCI'ska formlerna anses olämpliga och rent af omöjliga. Det finnes bland ammoniakderivaten fullt säkra kemiska individ, som ej passa in i schemat, så t. ex. som sedan skall visas existerar en klorförening $(NH_3)_2(HgCl_2)_3$. Vidare bryter schemat alldeles sönder de analogier som finnas mellan ammoniakderivaten och aminderivaten, något som redan HOFMAN och MARBURG skarpt framhållit. Det finns t. ex. af de tre baserna ammoniak, benzylamin och pyridin föreningar med kvicksilfverklorid, hvilka på en $HgCl_2$ hålla två mol. bas. Dessa föreningar, som otvungnast tilldelas alldeles analoga formler, skrifver nu PESCI så: $NHg_2Cl + 3NH_4Cl$; $C_6H_5CH_2NHHgCl + C_6H_5CH_2NH_3Cl$; $(C_5H_5N)_2HgCl_2$. Vidare fordra de RAMMELSBERG-PESCI'ska formlerna tvingande, att dessa dubbelsalter af ammonium skola motsvaras af dubbelsalter af metaller såsom t. ex. kalium; dylika finnas dock ej beskrifna i litteraturen och som jag nedan skall visa, existera några dylika icke. Slutligen och mest vägande kan

Digitized by Google

anföras, att som nedan skall visas, det måste antagas att i lösningar af dessa substanser (i ammoniumsalthaltigt vatten) verkliga ammoniakaliska föreningar finnas; naturligtvis kan man då med allt skäl antaga att äfven en sådan fast substans som $(NH_3)_2HgAc_2$ är en en ammoniakalisk förening.

Angående den andra gruppen hithörande kroppar ($Hg : Ac > 1 : 2$) är det svårare att uppgifva säkra formler. Dock gäller denna svårighet mindre de vattenfria substanserna. Som nedan skall visas torde utaf ammoniakderivat blott två typer existera, 1) NHg_2Ac och 2) NH_2HgAc; några kvicksilfverrikare än 1 torde ej finnas, några mellanled mellan 1 och 2 ej heller; angående mellanled mellan 2 och diaminföreningen kan jag angående den ena af de af mig undersökta serierna, kloriderna, tämligen säkert säga att några dylika ej existera, angående nitraten kan jag, då det systematiska genomförandet af undersökningen här blef mindre framgångsrikt, blott säga att jag ej erhållit något dylikt mellanled. Af primära aminers derivat har jag också fått två typer $(RN)_2Hg_3Ac_2$ och RNHHgAc. För formuleringen af ammoniakderivaten finnas, om vi bortse från den RAMMELSBERG-PESCI'ska, i litteraturen två förslag, de antagas vara derivat af ett ammoniumsalt, så att två eller fyra väteatomer ersatts af en resp. två kvicksilfveratomer, eller af ammoniak så att väte ersatts af den envärda radikalen HgAc eller af den tvåvärda atomen Hg. I allmänhet har tillämpningen varit den att NH_2HgAc uppfattats som ett ammoniakderivat, NHg_2Ac som ett ammoniumderivat. I själfva verket motsvara båda formlerna lika bra sitt ändamål, det finns inga föreningar säkert kända, som ej foga sig lika bra i det ena schemat som i det andra. Några bindande skäl för den ena eller andra uppfattningen stå under sådana förhållanden ej att finna: man har ansett att den omständigheten att MILLONS bas, skakad med alkalisalters lösningar, enligt GERRESHEIM[1] tar åt sig all syran så att rent alkalihydrat blir kvar, skulle tala för att MILLONS bas är en mycket stark bas och därför ammoniumformeln att föredraga; i själfva verket är det naturligtvis tydligt att det anförda skälet väl ej saknar all beviskraft, men dock är långt ifrån bindande. Om jag alltså ej kan finna tvingande skäl för det ena eller andra schemat, anser jag det däremot fullkomligt oändamålsenligt att använda

[1] *Annalen 195*, 373.

Digitized by Google

ett schema för den ena, ett annat för den andra kroppen; jag föredrar i det följande ammoniakformeln, som synes mig vara mera i analogi med på andra områden brukliga formler, under det däremot metallsubstituerade ammoniumsalter ej äro säkert kända.

Större bli svårigheterna beträffande de till denna grupp hörande substanser som hålla vatten. Här finnas en stor mängd olika schema möjliga, och dessa möjligheter ha rätt samvetsgrannt utnyttjats i litteraturen. En sådan förening som $\mathrm{NHg_2Cl + 1H_2O}$ kan skrifvas dels som jag nyss gjort som en vattenadditionsprodukt af $\mathrm{NHg_2Cl}$, dels med vattnet ingående i formeln antingen $\mathrm{N}\begin{cases}\mathrm{H}\\ \mathrm{HgOH}\\ \mathrm{HgCl}\end{cases}$ eller som ett HgO-additionsderivat af $\mathrm{NH_2HgCl}$ således $\mathrm{N}\begin{cases}\mathrm{H_2}\\ \mathrm{HgOHgCl}\end{cases}$ eller $\mathrm{NH_2Hg(HgO)Cl}$ eller på hvilket annat sätt man vill formulera det som ett basiskt salt; dessa formler kunna naturligtvis lätt öfverföras i ammoniumsaltschemat. Hölle föreningen ännu $^1/_2$ mol. vatten kunde den äfven skrifvas som ett basiskt salt af diaminkloriden $\mathrm{(NH_3)_2HgCl_2\,3HgO}$. Vattenfria äro nu utaf de af mig undersökta föreningarna amidkloriden och (emot uppgifter i litteraturen) amidnitratet, likaså derivaten af aminer. Det är då blott för föreningar af typen $\mathrm{NHg_2Ac}$ som frågan är af betydelse, en del af dessa äro vattenfria, såsom jodid (enl. FRANCOIS)[1] och nitrat, andra äro vattenhaltiga, såsom klorid, sulfat m. fl. och i själfva verket skiljas i litteraturen ofta de förra (»dimerkurammoniumsalter») från de senare (»salter af MILLONS bas»). För en dylik principiell skillnad har jag ej funnit något tvingande skäl. Något dylikt kan ej gärna tänkas annat än det, att formeln med kristallvatten ej förmår upptaga alla kända föreningar; i själfva verket hafva alla de andra formlerna större kapacitet, kunna upptaga ammoniakderivat med mer än två Hg på ett N, kunna medgifva existensen af derivat af primära alkylaminer utaf de MILLON'ska salternas typ o. s. v. Nu äro de i litteraturen uppgifna trimerkurammoniumföreningarna med all sannolikhet att utmönstra; beträffande derivaten af primära baser har jag, då i litteraturen ett etylaminderivat af de MILLON'ska salternas typ fanns beskrifvet, ingående undersökt etylamin-kvicksilf-

[1] *C. R. 130*, 572.

Digitized by Google

verklorid-derivaten och funnit att något derivat med förhållandet Hg : Cl > 3 : 2 ej existerar, något som såvidt mina iakttagelser räcka, äfven gäller andra primära aminer. Det finns därför tillsvidare alls intet skäl att afsöndra de vattenhaltiga derivaten från de vattenfria. Följande schema omfattar alla de i det följande omnämnda föreningar som äro fullt säkra:

A. Hg : Ac = 1 : 2. Ammoniakaliska föreningar.

B. Hg : Ac > 1 : 2. Af ammoniak 1. $N\begin{cases}H\\H\\HgAc,\end{cases}$ 2a. $N\begin{cases}Hg\\HgAc\end{cases}$

2b. $N\begin{cases}Hg\\HgAc\end{cases} + H_2O.$

Af primära aminer 1. $N\begin{cases}R\\H\\HgAc,\end{cases}$ 2. $N\begin{cases}R\\ \text{——}Hg\text{——}\\HgAc\,AcHg\end{cases}N$ (R)

Typen 2 för derivat af primära aminer är ny, däremot finnas i litteraturen uppgifter på ammoniakderivat af en analog typ, hvilka jag dock ej kunnat bekräfta.

Den experimentella undersökningen sönderfaller i tre delar. 1) Kombinationen NH_3 — $HgCl_2$, 2) kombinationen primär amin — $HgCl_2$, hvarvid dock blott föreningar där Hg : Cl > 1 : 2 eftersökts, mest ingående vid etylamin, 3) kombinationen NH_3 — $Hg(NO_3)_2$.

Kombinationen NH_3 — $HgCl_2$.

Principen för undersökningen har varit att till en ren förening sätta växande mängder vatten, och därvid för hvarje gång bestämma den uppkomna NH_4Cl-koncentrationen i lösningen vid jämnvikt. Så länge denna håller sig konstant, ligga naturligtvis två föreningar på botten, sjunker den i mån af utspädningen, ligger en homogen förening där.

För den första delen af serien, sönderdelning af diaminkloriden $(NH_3)_2HgCl_2$ blef dock programmet betydligt omändradt. Det finnes nämligen i litteraturen en dylik systematisk undersökning publicerad, nämligen för jodföreningarna af FRANCOIS,[1] som påvisat att $(NH_3)_2HgJ_2$ direkt öfvergår i NHg_2J; dock har han äfven observerat ett metastabilt salt NH_2HgJ. Denna serie kan dock ej utföras med vatten. emedan HgJ_2 skulle falla ut, utan med ammoniak och han har

[1] *C. R. 130*, 335 (och 1024).

Digitized by Google

nu samtidigt bestämt lösningens sammansättning vid olika halt af ammoniak. Han fann därvid att såväl Hg-halten som NH_4 J-halten hos lösningen steg enormt, då NH_3-halten ökades. Någon teoretisk diskussion inlåter han sig ej på; klart är dock att iakttagelsen är af intresse, då ökningen i Hg-halt sannolikt bör tolkas som bevis på förekomsten af högre ammoniakaliska föreningar i lösningen, medan ökningen i NH_4 J-halt står teoretiskt oförklarad. Jag ansåg det därför vara af intresse att äfven vid kloriden göra bestämningar öfver lösningens sammansättning vid varierande NH_3-halt.

Jag vill först omnämna de metoder jag begagnat för analys af såväl lösningar som fasta ämnen. I fasta ämnen bestämdes Hg och N så, att ämnet löstes i saltsyra, fälldes med H_2S; HgS vägdes; filtratet afdunstades till torrhet på vattenbad, NH_4Cl vägdes; vid den sura lösningens afdunstning kan ingen förlust uppstå, men så snart fast salt börjar urskilja sig, modereras uppvärmningen så att vattenbadet blott är svagt uppvärmdt; under dessa omständigheter iakttogs aldrig någon förlust af NH_4Cl. — För bestämning af Cl så väl i fast salt som i lösning försattes med svafvelsyra, så H_2S; filtratet från HgS fick stå någon tid så att det mesta H_2S afdunstade, så tillsattes rent $CuSO_4$ i ringa öfverskott, filtrerades, ur filtratet fälldes AgCl; i CuS-fällningen har jag ej funnit mer än ytterst svaga spår af Cl, metoden kan därför ej medföra något fel. — Fasta substanser som ej löstes i svafvelsyra, glödgades med kalk.

Ammoniakaliska lösningar i jämnvikt med systemet $(NH_3)_2HgCl_2 - NH_2HgCl$.

Diaminklorid i öfverskott skakades under fem dagar med ammoniaklösningen, så gjordes analys. I några fall tillsattes därpå en lösning af NH_4Cl i samma ammoniak utaf något högre koncentration än den öfver kombinationen mättade, hvarefter skakades i ytterligare 5 dagar; de så erhållna värdena äro utmärkta med a efter siffran. I tabellen står först försökets nummer, så koncentrationen af NH_3, Hg och Cl i ekvivalentnormalitet, så koncentrationen af NH_4Cl, erhållen genom att från C_{Cl} draga C_{Hg}. Betydelsen af de öfriga kolumnerna omtalas nedan. — Temperatur 18°.

Digitized by Google

N:o	C_{NH_3}	C_{Hg}	C_{Cl}	C_{NH_4Cl}	$C^2_{NH_3}/C_{Hg}$	$\left[1-\frac{C_{NH_3}}{14,1}\right]\frac{C^2_{NH_3}}{C_{Hg}}$
[1	0	0,00529	0,38687	0,38158]	—	—
2	0,0931	0,00047	0,40556	0,40509	—	—
3	0,19	0,00034	0,41180	0,41146	—	—
4	0,465	0,00108	0,41539	0,41431	200	193
4a	0,465	0,00108	0,43653	0,43545	200	193
5	0,93	0,00280	0,41759	0,41479	309	288
6	1,86	0,00826	0,41550	0,40724	419	356
7	3,697	0,02665	0,40277	0,37612	513	378
7a	3,697	0,02685	0,40316	0,37631	513	378
8	4,604	0,03878	0,39835	0,35957	547	368
9	5,840	0,04712	0,41034	0,36322	605	354
10	6,078	0,05801	0,42021	0,36220	637	356

Jag anmärker först att värdet 1, för rent vatten, som ej erhölls i samma försöksserie som de andra, kanske ej är så säkert. Jag öfvergår därefter till att diskutera värdena för NH_4 Cl-koncentrationerna. Vi se först att värdena 7 och 7 a äro identiska, däremot 4 betydligt lägre än 4 a; alltså har vid de högre ammoniakkoncentrationerna jämnvikten uppnåtts efter 5 dagar, däremot icke vid de lägre, talen i förra fallen äro exakta, i de senare för låga. Vi se vidare att talen ej äro alldeles konstanta; vid de lägre ammoniakhalterna stiga de svagt vid stigande NH_3-halt; möjligt är dock att detta är att förklara så att afståndet från jämnviktskoncentrationen är större, ju lägre ammoniakhalten är, i följd af ammoniakens nyss påpekade förmåga att påskynda jämnviktens inträde, så att kanske i självfva verket koncentrationerna vid jämnvikt äro de samma; vid högre ammoniakhalter iakttages en synnerligen påtaglig sänkning af NH_4 Cl-koncentrationerna från 0,425 (medeltal mellan 4 och 4 a) till 0,359 (8). Jämnviktsekvationen $(NH_3)_2 HgCl_2 \rightleftarrows NH_4 Cl + NH_2 HgCl$ ger vid handen, att då de två kvicksilfverhaltiga substanserna ligga på botten ekvationen $C_{NH_4Cl} = K$ skall gälla. Samma resultat erhålles naturligtvis om vi i stället insätta ekvationen $(NH_3)_2 HgCl_2 + \bar{OH} = NH_2 HgCl + NH_3 + \bar{Cl} + H_2 O$, som ger $C_{\bar{OH}} = K C_{NH_3} C_{\bar{Cl}}$ eller då $C_{\bar{OH}} = \frac{C_{NH_3}}{C_{\overset{+}{NH_4}}}$ öfvergår i $C_{\overset{+}{NH_4}} C_{\bar{Cl}} = K$.

Digitized by Google

Ammoniakhalten bör ej kunna ändra detta resultat, så länge samma substanser ligga på botten, i annan mån än att den kan inverka på lösligheten af NH_4Cl. I de olika lösningarna skall nämligen K i C_{NH_4} $_{Cl}$ = K ej hafva identiskt samma värde, utan i stället alltid utgöra samma bråkdel af mättningskoncentrationen öfver ren NH_4Cl. Jag har därför bestämdt klorammoniums löslighet i vatten och i ett par ammoniakprof vid 18°. Analys har gjorts genom Cl-bestämning i ett prof. Med C_{NH_3} menas den uppkomna lösningens NH_3-halt.

C_{NH_3}	C_{NH_4Cl}
0	5,4346
0,15	5,4200
4,757	5,0816

Om värdena, som för rent vatten äro högre än litteraturuppgifterna, absolut äro alldeles riktiga, må lämnas därhän, men deras relativa riktighet är däremot ej tvifvelaktig; vi finna alltså sänkning på nära 7%. Sänkningen i NH_4Cl-halt från 4—4 a till 8, där stegringen i NH_3-halten är motsvarande, var nu 15%. Nu är det ju dock produkten $C_{\overset{+}{NH_4}} C_{\overset{-}{Cl}}$ som bestämmer jämnvikten och i 8 finns betydligt mera klor som aminklorid än i 4. Då därtill kommer att just värdet för 8, om vi betrakta närmast föregående och efterföljande, förefaller abnormt lågt och kanske ej är felfritt, kan man säga att i värdena för NH_4Cl-koncentrationerna (bortsedt från det tvifvelaktiga värdet för rent vatten), knappast torde finnas något teoretiskt abnormt.

Jag öfvergår därefter till diskussion af värdena för Hg-koncentrationerna. Lösligheten i rent vatten är visserligen liten, men dock många gånger större än i de svagt ammoniakhaltiga lösningarna 2 och 3. Detta kan blott tolkas på ett sätt; i lösningen är diaminkloriden i hög grad dissocierad, ökas ammoniakkoncentrationen, går därför Hg-koncentrationen tillbaka. Angående värdena för Hg-koncentrationen i rent vatten gäller, att jag vid olika försök att bestämma den fått alldeles varierande värden, stundom mycket högre än det i tabellen angifna; detta är ju ej öfverraskande, då den minsta förlust af ammoniak genom afdunstning eller genom saltbildning (med i vattnet löst CO_2) måste i högsta grad influera på Hg-koncentrationen. — Vi se vidare att Hg-halten efter att hafva vid låga NH_3-halter passerat ett minimum sedan vid stigande NH_3-halter kontinuerligt ökas. Detta måste

Digitized by Google

förklaras genom bildande af NH_3-additionsprodukter, så att alltså jämnvikter af följande form reglera lösligheten:



$$m(NH_3)_2HgCl_2 + xNH_3 \rightleftarrows (NH_3)_{2m+x}(HgCl_2)_m$$

Som vi af försöken 2 och 3 se att koncentrationen af diaminkloriden i lösningarna måste vara försvinnande liten, kan man utan nämnvärdt fel antaga hela Hg-halten i form af högre aminföreningar. Skulle i ofvan angifna formel x vara = 1, skulle Hg-halten stiga proportionelt mot NH_3-halten, men vi se utan vidare, att den stiger hastigare. Skulle x vara = 2, skulle värdet $C^2_{NH_3}/C_{Hg}$ vara konstant, men vi se af värdena i näst sista kolumnen att Hg-halten stiger långsammare än proportionellt mot kvadraten på NH_3-halten. Om flera olika aminklorider bildades, således flera ekvationer med olika x-värden gällde, skulle naturligtvis de NH_3-rikare aminkloriderna spela större roll, ju större NH_3-koncentrationen vore, värdena i näst sista kolumnen skulle då först stiga, för att så närma sig ett konstant värde (om högsta x-värdet vore 2) eller också passera ett maximum och sedan sjunka. Med något värde för x mellan 1 och 2 får man ej heller konstant och ett dylikt värde skulle för resten icke hafva någon teoretisk betydelse. De funna värdena synas oförklarliga. Dock är att märka att de anförda reglerna blott hafva giltighet såvida koncentrationen af $(NH_3)_2HgCl_2$ får anses vara densamma vid alla NH_3-koncentrationer. Om vi i stället antaga, att denna koncentration sjunker, då NH_3-halten stiger, och att sänkningen är proportionell mot NH_3-halten, så skulle ($x = 2$, $m = 1$) i jämnviktsekvationen $C_{(NH_3)_2HgCl_2} C^2_{NH_3} = K \times C_{(NH_3)_4HgCl_2}$ alltså $C_{(NH_3)_2HgCl_2}$ ej vara konstant, utan = konst. $\times \left(1 - \frac{C_{NH_3}}{a}\right)$. Ur värdena 6 och 10 har jag beräknat ett värde för $a = 14{,}1$; man får då värdena i sista kolumnen. Vi se att man ej får någon konstant, men värdena få just en sådan gång, som enligt hvad jag ofvan påpekade vore att vänta, om aminklorider af olika typer bildas. De funna värdena äro således teoretiskt begripliga under antagande dels att i lösningen existera flera ammonikaliska föreningar af olika typer, dels att diaminkloridens mättningskoncentration sjunker, då NH_3-halten stiger. — FRANCOIS' värden har jag ej sökt beräkna, vill blott anmärka att han funnit en stegring af Hg-halten vid stigande NH_3-halt, som vid höga NH_3-halter blir alldeles brådstörtad.

Digitized by Google

Att märka är att klorhalten i hela den nyss diskuterade försöksserien är nästan konstant, och därför några variationer i Cl-jonhalten af den betydelse att de i detta sammanhang kunna få någon stor vikt, ej äro tänkbara. Eljest är naturligtvis Hg-halten i hög grad variabel med klorhalten, något som också ett särskildt prof utvisat; 4,6 normal ammoniak försatt med 2,2 % NH_4Cl gaf en lösning af Hg-halt 0,03665, samma ammoniak med 10 % NH_4Cl gaf lösning af Hg-halt 0,0099. Skillnaden är betydande, ehuru visserligen ej så stor som man hade att vänta om aminkloriderna i hufvudsak förhölle sig som ternära starka elektrolyter; kanske spelar också komplexbildning in vid den högre NH_4 Cl-koncentrationen. I öfrigt hoppas jag att senare bli i tillfälle att lämna ytterligare upplysningar rörande de i lösning bestående ammoniak- (och äfven pyridin-) derivaten af merkurisalter.

Jag återgår härefter till mitt hufvudsakliga ämne, granskandet af de utskilda substanserna: jag anför först en gång för alla den beräknade sammansättningen hos de viktigaste af de som fasta faser existerande klorföreningarna:

Ber. för $(NH_3)_2HgCl_2$		för NH_2HgCl		för $NHg_2Cl + H_2O$	
Hg	65,61 %	Hg	79,56 %	Hg	85,58
Cl	23,24	Cl	14,09	Cl	7,58
N	9,18	N	5,56	N	2,99
H	1,97	H	0,79	H_2O	3,85

Utaf tabellerna finna vi säkert att i alla fall en och samma bottenkropp utskildt sig och af här ej angifna data har jag beräknat att i de olika profven procenthalten omvandlad diaminklorid var mycket olika; så var vid 7 a 40 % af den för en mol. NH_4Cl beräknade mängen afgifven, vid 7 66 %. Ett särskildt försök, utfördt på samma sätt som de andra, visade att då blott 14,5 % af den möjliga NH_4 Cl-halten afgifvits, mättningskoncentrationen dock var densamma som i de andra fallen. Ett par prof, 4 och 8, försattes vidare med små mängder vätska och skakades, hvarvid det befanns att NH_4 Cl-koncentrationen höll sig nästan konstant ända tills hela den för en mol. beräknade mängden NH_4Cl afgifvits, då den sjönk med utspädningen; de så isolerade rena substanserna analyserades.

Digitized by Google

Substans ur prof 3. 0,5587 g. gaf 0,5131 g. HgS (79,18 % Hg) och 0,1224 g. NH_4Cl (5,74 % N).
» » » 4. 0,4898 g. gaf 0,4520 g. HgS (79,56 % Hg) och 0,1081 g. NH_4Cl (5,77 % N).

Det förelåg således ren amidklorid; någon af de i handböckerna angifna KRUG'ska mellanprodukterna mellan smältbart och osmältbart precipitat hade alltså ej utskilt sig och torde, som äfven ett nedan angifvet försök visar, ej existera.

Sönderdelning af NH_2HgCl med vatten.

Från den voluminiösa massa, som erhölls då en 3 %-ig lösning af $HgCl_2$ försattes med ammoniak i något öfverskott (analys 78,24 % Hg och 5,79 % N) frånskildes en del af den NH_4Cl-haltiga moderluten, rent vatten tillsattes och så vidare, tills en utspädning nåddes, vid hvilken NH_4Cl afgafs af bottensubstansen. Jämnvikten uppnåddes ytterst långsamt; då ett prof fick rotera i 5 dagar, befanns den uppkomna NH_4Cl-lösningen vara 0,16 %-ig; så tillsattes en del af en något starkare NH_4Cl-lösning och det hela fick åter rotera 5 dagar, då lösningen var 0,208 %-ig; medeltalet (0,184 % = 0,03440 normal) bör tämligen nära angifva jämnviktskoncentrationen vid rumstemperatur, men för sönderdelningsförsöken kunde det ej komma ifråga att afvakta dennas uppnående. Det förfors så att profvet efter hvar ny vattentillsats fick stå, ofta omskakadt, några dagar; det uppnåddes då i alla fallen tämligen lika koncentration af 0,12—0,14 % ända tills för 2 NH_2HgCl 1 mol. NH_4Cl afgifvits, då koncentrationen sedan sjönk med utspädningen. Den voluminösa massan af amidklorid hade nu ersatts af ett tunnt lager af ett rent hvitt pulver; äfven efter torkning kunde blott en ytterst svag skiftning i gult iakttagas. Analysen visade att kloriden af MILLON'S bas förelåg; dock beskrifves denna i litteraturen som ett gult pulver.

Analys: 0,3705 g. gaf 0,3685 g. HgS (85,74 % Hg) och 0,0439 g. NH_4Cl (3,10 % N). Substansen förlorade vid 120° långsamt vatten; då vikten visade sig nästan konstant, hade 4,20 % afgifvits; det återstående gula pulvret, som ej var hygroskopiskt, lämnade vid behandling med saltsyra ungefär 12 % HgCl kvar.

NH_2HgCl öfvergick således utan att någon mellanprodukt observerades uti $NHg_2Cl + H_2O$.

Digitized by Google

Att ur denna senare afspalta mera NH_4Cl och sålunda erhålla en Hg-rikare produkt lyckades icke. Vatten upptog inga påvisbara mängder NH_4Cl. Då 1 normal NaOH fick stå en vecka med substansen, kunde blott spår af NH_3 påvisas i lösningen. Allt detta är i samstämmighet med uppgifter i litteraturen. I anslutning till försök af SCHMIEDER, däri han anser sig hafva erhållit ännu Hg-rikare produkter, gjordes följande försök. 3 g. amidklorid löstes genom uppvärmning i 10 cm.³ 25 %-ig saltsyra, nedfiltrerades i 500 cm.³ 1 normal NaOH; efter några dagar frånskildes och analyserades den uppkomna gula fällningen. Den var, som var att vänta, då den stora klorhalten i vätskan ej borde tillåta bildandet af Hg-rikare derivat, äfven om sådana vore möjliga, kloriden af MILLONS bas. 0,3631 g. gaf 0,3616 g. HgS (85,80 % Hg) och 0,0421 g. NH_4Cl (3,04 % N); lika litet som PESCI vid sulfaten, har jag vid kloriderna erhållit de SCHMIEDER'ska Hg-rika föreningarna. Det synes mig osannolikt, att någon Hg-rikare produkt än NHg_2Cl skall kunna framställas.

De beskrifna sönderdelningsförsöken äro nu tämligen bevisande; i följd af den långsamhet, med hvilken jämnviktstillstånden uppnås, hafva de dock ej kunnat utföras så att ej en viss grad af osäkerhet vidlåder dem. Sedan jag erhållit kännedom om hvilka NH_4Cl-koncentrationer begränsa de olika substansernas existensområden vid vanlig temperatur, har jag därför utfört följande försöksserie.

I. 3 g. NH_4Cl och 5 g. $HgCl_2$ löstes i 100 cm.³ vatten, så tillsattes 20 cm.³ 8 %-ig ammoniak. Den uppkomna NH_4Cl-lösningen 2,5 %-ig. Profvet fick, liksom äfven de öfriga profven i denna serie, stå 6 dagar vid rumstemperatur, ofta omskakadt. — Fällningen bestod af små färglösa kristaller.

Analys: 0,4454 g. gaf 0,3480 g. HgS (67,37 % Hg).

Substansen kan ej vara annat än diaminklorid, ehuru ej alldeles ren.

II. 11 g. $HgCl_2$ löstes i 100 cm.³ vatten, 30 cm³ 8 %-ig ammoniak tillsattes. Den uppkomna NH_4Cl-lösningen 1,67 %-ig.

Analys: 0,3323 g. gaf 0,3024 g. HgS (78,46 % Hg) och 0,0744 g. NH_4Cl (5,87 % N).

Digitized by Google

Substansen är säkerligen amidklorid. Det är förut väl kändt, att såväl det smältbara som det osmältbara precipitatet äro svåra att erhålla alldeles rena, något som säkerligen beror på den långsamhet, hvarmed omsättning mellan lösning och utskilda fasta ämnen försiggår. Att här vid den gemensamma gränsen för existensområdena svårigheten att erhålla alldeles rena prof skall vara synnerligen stor, är ej förvånande. Analyserna torde dock säkert visa, att några intermediära substanser ej föreligga.

III. 12 g. $HgCl_2$ löstes i 1 liter vatten; 30 cm.^{3} 8 %-ig ammoniak tillsattes. Den uppkomna NH_4Cl-lösningen 0,23 %-ig.

Analys: 0,3266 g. gaf 0,3015 g. HgS (79,59 % Hg) och 0,0719 g. NH_4Cl (5,77 % N).

Alltså förelåg ren amidklorid.

IV. 5 g. $HgCl_2$ löstes i 1 liter vatten; 20 cm.^{3} 8 %-ig ammoniak tillsattes. Den uppkomna NH_4Cl-lösningen 0,15 %-ig. Den erhållna fällningen var rent hvit.

Analys: 0,3722 g. gaf 0,3698 g. HgS (85,66 % Hg) och 0,0428 g. NH_4Cl (3,01 % N).

Alltså förelåg kloriden af MILLONS bas. Således voro följande kroppar i jämnvikt med NH_4Cl-lösningar af olika koncentration.

% NH_4Cl	Substans
2,5	$(NH_3)_2HgCl_2$
1,67	NH_2HgCl
0,23	»
0,15	$NHg_2Cl + H_2O$.

De områden, inom hvilka intermediära produkter skulle kunna existera, äro således mycket inskränkta; om man med dessa resultat sammanställer utskakningsförsöken, är det nästan säkert, att några dylika intermediära produkter ej utskillt sig. Då man aldrig vid högre NH_4Cl-koncentrationer observerat utskiljandet af någon NH_4Cl-additionsprodukt af diaminkloriden, och det tyckes vara sannolikt att någon kvicksilfverrikare produkt än NHg_2Cl ej existerar, torde således hela serien fasta kroppar, som existerar vid varierande NH_4Cl-koncentrationer vara känd. Varierande *NH_3-koncentrationer* hafva ej kunnat visas modifiera denna serie; dock uppgifves af FRANKLIN, att med flytande ammoniak erhålles en under 0°

Digitized by Google

fast förening $(NH_3)_{12}HgCl_2$. Det återstår blott att undersöka, om vid varierande *$HgCl_2$-halter* några nya kemiska individ kunna bildas. Af starka lösningar af NH_4Cl och $HgCl_2$ i vatten erhöllos med litet ammoniak i allmänhet diaminklorid, stundom produkter som torde vara blandningar. För att säkert erhålla den högsta $HgCl_2$-additionsprodukten af NH_3 användes eterlösningar; här kan ju ej någon NH_4Cl-afspaltning förekomma, då eter ej nämnvärdt löser NH_4Cl, således för att mättas till det tryck, då jämnvikt aminklorid-amidklorid äger rum, blott behöfver analytiskt ej påvisbara mängder NH_4Cl. — 500 cm.^{3} vatten- och alkoholhaltig eter mättades med $HgCl_2$ (lösningen 14 %-ig), så tillsattes droppvis 20 cm^3 af samma eter mättad med NH_3 (lösning 0,92 normal), vätskan afhälldes sedan, skakades med $HgCl_2$ i öfverskott, filtrerades tillbaka till fällningen, så tillsattes 20 cm^3 NH_3-lösning och på samma sätt ännu 20 cm^3, hvarefter vätskan en sista gång mättades med $HgCl_2$ och filtrerades tillbaka, och sedan det hela fick stå någon tid. På detta sätt bör säkert den $HgCl_2$-rikaste föreningen erhållas. Senare erfarenheter om den uppkomna kroppen visade, att den otvifvelaktigt kan erhållas äfven vid mycket lägre $HgCl_2$-koncentrationer, så att framställningssättet kan betydligt förenklas.

Den erhållna substansen har sammansättningen $(NH_3)_2(HgCl_2)_3$ och är möjligen att uppfatta som ett kvicksilfverkloriddubbelsalt af diaminkloriden.

Analys: 0,3685 g. gaf 0,3047 g. HgS och 0,0461 g. NH_4Cl
0,5328 g. gaf 0,4392 g. HgS.

	Ber. för $(NH_3)_2(HgCl_2)_3$	Funnet
Hg	70,89	71,29; 71,07
N	3,30	3,28

6 g. afgaf till ej fullt mättad $HgCl_2$-eterlösning 0,0420 g. (0,7 %) fritt $HgCl_2$. — Huruvida den i litteraturen omnämnda föreningen NH_3HgCl_2 existerar, må lämnas därhän.

För att afgöra frågan, om substanserna af typerna B kunna gifva $HgCl_2$-additionsderivat, har jag gjort talrika försök, utan att dock få någon klarhet i frågan. Millon uppgifver en förening $NH_2HgCl + HgCl_2$. Då jag till betydande mängder starka $HgCl_2$-lösningar i vatten satte små mängder ammoniak, erhöllos hvita fällningar, hvilkas sammansättning under skenbart lika omständigheter kunde vara olika.

Digitized by Google

I somliga fall erhöllos produkter, hvilka svårt löstes i saltsyra, ej fullständigt i svafvelsyra, och hvilkas analyser möjligen kunna tolkas såsom blandningar af MILLON'ska basens klorid med den nyss beskrifna $(NH_3)_2(HgCl_2)_3$. I andra fall erhöllos fällningar, hvilkas analys alldeles stämde på den nyssnämnda MILLON'ska formeln. Så gaf en produkt, som var lättlöslig i saltsyra, löslig äfven i svafvelsyra, 76,40 % Hg, 20,80 % Cl och 2,60 % N. Ber. för $NH_2Hg_2Cl_3$ Hg 76,56 %, Cl 20,38 % och N 2,68 %. I ännu ett fall erhöll jag en produkt med liknande sammansättning. I fall man skulle vilja uppfatta denna substans som en blandning, möter den svårigheten, att den har lägre N-halt än någon af de här afhandlade föreningarna; en af komponenterna i blandningen måste då ovillkorligen vara en oxiklorid af kvicksilfver. Utredandet af denna del af det afhandlade området får anstå.

Inverkan af KCl på bildandet af hithörande föreningar.

Dessa försök gjordes strax i början af mitt arbete, då jag ännu ej var öfvertygad om de RAMMELSBERG—PESCI'ska formlernas ohållbarhet; i fall, som deras formler angifva, det smältbara precipitatet är $3\,NH_4Cl + NHg_2Cl$, det osmältbara precipitatet $NH_4Cl + NHg_2Cl$, så skulle man vara fullt berättigad att vänta att analoga KCl-dubbelsalter skulle kunna framställas.

10 g. KCl löstes till 100 cm^3 lösning i 8 %-ig ammoniak och hälldes ner i en het lösning af 10 g. $HgCl_2$ i 50 cm^3 vatten. Fällningen afsögs, torkades på porslin, tvättades en gång med utspädd KCl-lösning.

Analys: 0,5828 g. gaf 0,5313 g. HgS (78,58 % Hg), filtratet gaf vid afdunstning en återstod af 0,1298 g. klorider; återstod efter ammoniumsalternas afrykning 0,0032 g. KCl. Alltså 5,69 % N. Substansen var således amidklorid.

30 g. KCl och 10 g. $HgCl_2$ löstes till 100 cm^3; 20 cm^3 8 %-ig ammoniak, hvari 6 g. KCl lösts, tillsattes, fällningen torkades, tvättades med svag KCl-lösning.

Analys: 0,5771 g. gaf 0,4449 g. HgS (66,47 % Hg) och 0,1982 g. klorider, hvaraf 0,0108 g. KCl; alltså 8,51 % N. Substansen var diaminklorid.

Något KCl-dubbelsalt bildas tydligen ej. KCl inverkar på reaktionen blott genom sina klorjoner. Då NH_3 tillsättes,

Digitized by Google

afspaltas på vanligt sätt NH_4Cl, tills dess jämnviktskonstanten för ekvationen $C^{+}_{NH_4} C_{\overline{Cl}} = K$, som bestämmer jämnvikten öfver kombinationen amidklorid-diaminklorid, uppnåtts. Finnes mycket KCl närvarande, behöfver blott helt litet NH_4Cl bildas; man kan som vid det senare försöket få nästan ren diaminklorid, under det i fall, då mindre KCl är närvarande, som vid det första försöket, ren amidklorid kan erhållas.

Ett kvantitativt försök öfver jämnvikt i närvaro af KCl har äfven utförts. Prof af diaminklorid i öfverskott skakades under 5 dagar med a) c:a 1 %-ig b) c:a 2 %-ig KCl-lösning. För jämförelses skull vidfogas c) värdet i försök 2 vid serien öfver diaminkloridens sönderdelning.

	C_{Hg}	C_{NH_4}	C_K	C_{Cl}
a	0,0099	0,3323	0,1440	0,4861
b	0,0100	0,2896	0,2681	0,5677
c	0,0005	0,4050	—	0,4055

Från NH_4-halten är fråndragen den mängd, som fanns i lösningen som diaminklorid. Om de varierande Hg-halterna se ofvan. Produkten $NH_4 \times Cl$ är i a 0,1615; i b 0,1644; i c 0,1642. Om i stället jonkoncentrationerna infördes, blefve sänkningen störst i b, där värdet är högst, och värdena skulle sannolikt stämma ännu bättre.

$HgCl_2$ och primära aminer.

Blott föreningar Hg : Cl > 1 : 2 hafva här eftersökts. Uppgifter finnas öfver aromatiska aminer (PESCI), som dock visa alldeles afvikande typer, i följd af den lätthet hvarmed väte i den aromatiska kärnan substitueras af Hg. Vidare öfver benzylamin (och urinämne) (PESCI), där dock ej Hg-rikare derivat än amidklorider angifvas; slutligen finnes en undersökning af KÖHLER[1] öfver etylamin, hvarom nedan.

Derivat af etylamin.

Af typen Hg : Cl = 1 : 2 finnas två representanter angifna, $C_2H_5NH_2HgCl_2$ och $(C_2H_5NH_2)_2HgCl_2$. Af de förenings-

[1] *Berichte d. d. ch. Ges. 12,* 2208 och 2323.

Digitized by Google

typer, som här sysselsatt mig, Hg : Cl > 1 : 2, beskrifver KÖHLER ej mindre än tre representanter; enligt hans formler 1) $C_2H_5NHHgCl$, 2) $(C_2H_5NH_2)_2(HgO)_2HgCl_2$ och 3) $C_2H_5NHHgOHgCl$. I synnerhet var det 3 som intresserade mig af skäl som ofvan angifvits. — Jag har eftergjort KÖHLERS försök med det resultat, att ingen af de tre kropparna påträffats. Blott *en* förening af någon hithörande typ har erhållits; denna är sammansatt $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$.

Ett prof af den använda etylaminen öfverfördes för bedömande af renheten i kloroplatinat, som fullständigt utfälldes med alkohol och eter. Substansen höll 39,02 % Pt i st. f. ber. 39,00 %.

15 g. $HgCl_2$ löstes i 400 cm^3 vatten, i lindrig värme tillsattes något öfverskott af 10 %-ig etylaminlösning. Efter en dag bestämdes mängden klor i lösningen, den befanns utgöra 67,6 % af hela den befintliga klormängden. Något mer klor gick ej i lösning vid tillsats af ytterligare 100 cm^3 vatten. Den hvita amorfa massan afsögs, torkades en natt på porös porslin; den förlorade sedan intet i vikt vid förvaring i exsickator öfver KOH. (Prof 1). 5 g. $HgCl_2$ i 100 cm^3 vatten (prof 2) och 3 g. $HgCl_2$ i en liter vatten (prof 3) försattes med etylamin i öfverskott. — Substansen löstes i köld ytterst långsamt, vid lindrig uppvärmning fort i saltsyra; den löstes föga af svafvelsyra.

Analys å 1. 0,3974 g. gaf 0,3648 g. HgS (79,14 % Hg). 0,4178 g. gaf glödgadt med CaO 0,1611 g. AgCl (9,53 % Cl).

Analys å 2. 0,4023 g. gaf (löst i saltsyra) 0,3695 g. HgS (79,19 % Hg); filtratet, försiktigt afdunstadt till torrhet, löst i vatten (lösningen reagerade neutralt), fälldt med $AgNO_3$, gaf 0,1532 g. AgCl (9,42 % Cl motsvarande 11,42 % C_2H_5N). Då klorhalten är densamma som vid den direkta klorbestämningen, är häraf tydligt att etylaminklorhydratet kunnat afdunstas till torrhet utan förlust.

0,4063 g. gaf 0,1572 g. AgCl (9,57 % Cl).

Analys å 3. 0,3898 g. gaf (på samma sätt som 2) 0,3584 g. HgS (79,27 % Hg) och 0,1489 g. AgCl (9,44 % Cl motsvarande 11,46 % C_2H_5N),

0,4328 g. gaf 0,1615 g. AgCl (9,42 % Cl).

Digitized by Google

Ber. för $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$		Funnet 1	2	3
C_2H_5N	11,35	—	11,42	11,46
Hg	79,29	79,14	79,19	79,27
Cl	9,36	9,53	9,57	9,42

KÖHLER erhöll af $HgCl_2$-lösning med öfverskott af etylamin en substans, som han skrifver $(C_2H_5NH_2)_2(HgO)_2HgCl_2$. Den håller alltså 2 mol. H_2O mer än den af mig erhållna substansen. Någon dylik produkt har jag aldrig erhållit och den af mig erhållna substansen var ytterst lätt att få vattenfri.

Då KÖHLER satte etylamin till ett öfverskott af $HgCl_2$, värmde och filtrerade från en del fällning, som ej löst sig, utföllo vid filtratets afsvalning bladformiga kristaller, som han ger formeln $C_2H_5NHHgCl$, hvilken äfven bekräftas af HOFMAN och MARBURG[1] (hvarken *K.* eller *H.* och *M.* ha dock bestämt vare sig Hg eller Cl i substansen). Som i den ekvation som skulle bestämma jämnvikten mellan $C_2H_5NHHgCl$ och $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$, hvarken koncentrationen af $HgCl_2$ eller af $C_2H_5NH_2$ utan blott af $C_2H_5NH_3Cl$ skulle ingå, föreföll det obegripligt, att här olika produkter erhöllos vid öfverskott af etylamin och vid öfverskott af $HgCl_2$. Vid upprepande af KÖHLER's försök erhöll jag en kropp, hvars utseende stämde med hans beskrifning; analysen visade dock att den af honom uppgifna formeln var oriktig.

Analys: 0,4097 g. gaf (löst i svafvelsyra) 0,3054 g. HgS (64,21 % Hg) och 0,3638 g. AgCl (21,89 % Cl).

Ber. för	$C_2H_5NHHgCl$	för $C_2H_5NH_2HgCl_2$	Funnet
Hg	71,59	63,34	64,21
Cl	12,68	22,43	21,96

Substansen var således blott den af KÖHLER själf framställda monoaminkloriden. I förbigående bör påpekas, att härigenom naturligtvis ej är bevisadt att amidklorid ej kan existera, blott att den ej erhålles på det angifna sättet. — En fällning som erhölls i köld med öfverskott af $HgCl_2$ (15 g. $HgCl_2$ i 200 cm³ vatten, 10 cm³ 10 % etylaminlösning) höll 69,95 % Hg och 21,32 % Cl (Hg : Cl = 1 : 1,71); den kunde lättast tolkas som blandning af $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ och $C_2H_5NH_2HgCl_2$; jag gjorde därför om försöket med samma mängder men med tillsats af ½ g. $C_2H_5NH_3Cl$; fällningen var

[1] l. c.

Digitized by Google

monoaminkloriden; 0,3680 g. gaf (löst i svafvelsyra) 0,2733 g. HgS (64,03 % Hg) och 0,3278 g. AgCl (22,02 % Cl).

Återstår alltså att tala om det KÖHLER'ska analogon till MILLON'ska basens klorid. Då han kokade den fällning som återstod olöst vid hans ofvannämnda framställning af »$C_2H_5NHHgCl$», med mycket vatten, blef den gul; vid analys fann han 80,85 % Hg, 3,09 % N; 7,85 % Cl.

Ber. för $C_2H_5NHgOHHgCl$; C_2H_5N 8,67 %; N 2,82 %; Hg 80,75 %; Cl 7,15 %.

Enligt föregående försök är nu den återstod som erhålles olöst, då fällningen af etylamin med $HgCl_2$ i öfverskott utkokas med litet vatten säkerligen $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$. Jag eftergjorde *K:s* försök; fällningen af etylamin med $HgCl_2$ i öfverskott utkokades med stora, flera gånger ombytta mängder vatten; vätskan höll alltjämt små mängder kvicksilfver, utvecklade alltid en obehaglig lukt (etylamin?). Slutligen afsögs den gula substansen; analys gjordes på fällning (A) så väl som på den frånskillda vätskan (B). Fällningen, som med saltsyra genast blef hvit, löste sig däri mycket trögt.

Analys på fällningen (A): 0,3695 g. gaf 0,3414 g. HgS (80,45 % Hg) och efter filtratets afdunstning till torrhet som förut beskrifvet 0,1257 g. AgCl (8,49 % Cl motsvarande 10,30 % C_2H_5N). 0,4135 g. gaf (glödgadt med CaO) 0,1482 g. AgCl (8,86 % Cl).

Vätskan (400 cm^3) som var färglös, lämnade vid afdunstning en gul återstod, som till vatten blott afgaf minimala mängder klor; den förhåller sig till saltsyra som den nyss beskrifna fällningen; substansmängden räckte blott till en analys (B): 0,1942 g. gaf 0,1808 g. HgS (80,27 % Hg) och efter filtratets afdunstning 0,0472 g. AgCl (6,00 % Cl, motsvarande 7,29 % C_2H_5N). — Jämfört med $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ har en anrikning af Hg ägt rum i fällningen A, däremot förlust af C_2H_5N och af Cl ehuru ej på långt när så stora, att den KÖHLER'ska formeln skall kunna godkännas. Betrakta vi lösningens B sammansättning, finna vi att på en viss mängd Hg kommer mindre $C_2H_5NH_3Cl$ än i fällningen; anrikningen af Hg i fällningen kan därför ej bero på att etylaminklorhydrat går i lösning, alltså ej på att något analogon till MILLON'ska basens klorid bildas. I stället måste denna anrikning förklaras så att $C_2H_5NH_2$ bortgår, något som ju äfven kändes på lukten; reaktionen måste skrifvas sålunda: $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$ +

Digitized by Google

$2H_2O = Hg_3O_2Cl_2 + 2C_2H_5NH_2$. Af de bildade oxikloriderna faller en del ut; dessa gula oxiklorider, som således uppblandas med $(C_2H_5N)_2Hg_3Cl_2$, måste vara mera basiska än de som gå i lösning, eftersom i fällningen väl Hg-halten men ej Cl-halten ökas.

Kombinationen dietylamin-kvicksilfverklorid.

Att etylaminderivatet sålunda sönderdelas vid kokning med vatten under afgifvande af etylamin, blir föga påfallande, om man lärt känna, huru dietylamin förhåller sig. 5 g. $HgCl_2$ löst i 500 cm^3 vatten försattes med dietylamin i något öfverskott; fällningen var först rödgul, men när allt tillsatts gul; den liknade fullkomligt HgO och i självfva verket påvisades i lösningen vid titrering nästan hela den möjliga klormängden.

Då $HgCl_2$ löstes i alkohol och försattes med dietylamin i öfverskott, erhölls små kristallnålar, blandade med helt obetydligt af en hvit amorf substans.

Analys: 0,3730 g. gaf 0,2533 g. HgS (58,55 % Hg).

0,3918 g. (löst i svafvelsyra) gaf 0,2665 g. HgS (58,65 % Hg) och 0,3216 g. AgCl (20,30 % Cl).

	Ber. för $(C_2H_5)_2NHHgCl_2$	Funnet
Hg	58,18	58,55; 58,65
Cl	20,60	20,30.

Då denna substans försattes med en 10 %-ig lösning af dietylamin i vatten, färgades den gul; om någon bildning af amidklorid öfverhufvudtaget kan äga rum, måste således ännu starkare aminlösning användas; något sådant försök har ej gjorts. — Liknande erfarenheter hafva HOFMAN och MARBURG gjort med dimetylamin och med trimetylamin.

Försök med andra primära aminer.

Propylamin ger ett liknande derivat som etylamin. 5 g. $HgCl_2$ löstes i 200 cm^3 vatten, propylamin i något öfverskott tillsattes; i lösningen påvisades genom titrering 66,5 % af totalmängden klor; vid tillsats af mera vatten gick icke mera klor i lösningen. Den hvita, amorfa fällningen analyserades.

Digitized by Google

0,3980 g. gaf 0,3519 g. HgS (76,22 % Hg).
0,3713 g. gaf 0,1411 g. AgCl (9,40 % Cl).

	Ber. för $(C_8H_7N)_2Hg_8Cl_2$	Funnet
Hg	76,46	76,22
Cl	9,03	9,40.

Med *metylamin* erhölls på liknande sätt en fällning, som dock småningom vid längre stående afgaf mera klor till lösningen; analys å den slemmigt gelatinösa fällningen gaf Hg 81,17 %, Cl 10,34 % (Hg : Cl = 2,78 : 2) i st. f. ber. för $(CH_3N)_2 Hg_8Cl_2$ 82,33 % Hg, 9,72 % Cl. Någon homogen produkt förelåg tydligen icke. Äfven med *amylamin* erhölls fällning, som alltjämt afgaf klor till lösningen; någon homogen substans erhölls således icke, och analysen visade i själfva verket ett förhållande Hg : Cl = 1,15 : 1. Med *benzylamin* erhölls på samma sätt en produkt, som sedan den stått en vecka under den mycket utspädda moderluten visade förhållandet Hg : Cl = 0,97 : 1, således förelåg den af PESCI beskrifna amidkloriden i ej alldeles rent tillstånd; att öfvergångarna mellan amidkloriden och diaminkloriden försiggå mycket långsamt, var förut sannolikt af den massa intermediära produkter (blandningar?) som PESCI beskrifvit.

Kombinationen NH_3 — $Hg(NO_3)_2$.

I detta system visade det sig synnerligen svårt att genomföra en systematisk undersökning på det för kloriderna använda sättet och för den del af serien som omfattar diaminnitrat-amidonitrat torde det knappt vara möjligt, då jämnvikterna ytterst långsamt torde inställa sig samt störas genom utskiljandet af nya kristalliserade substanser. Följande försöksserie torde dock i någon mån kunna tjäna som ersättning för en dylik undersökning.

6 g. $Hg(NO_3)_2$ försattes med 2 cm³ 4n salpetersyra, utspäddes så med vatten till 10 cm³; dylika portioner filtrerades ned i en blandning af 11 cm³ 8 %-ig ammoniak (öfverskott) och 50 cm³ af en NH_4NO_3-lösning af nedan angifven koncentration.

1. 50 %-ig. Små något tillspetsade taflor; produkten såg

homogen ut. (Ur moderluten utkristalliserade skorpor, där amidonitrat ej kunde upptäckas). Analys: 0,4013 g. gaf 0,2564 g. HgS (55,09 % Hg).

2. 40 %-ig. Två slags kristaller erhöllos, dels samma som i 1, dels långa, smala kristallnålar; dock syntes öfvergångar mellan dem förekomma. (Ur moderluten erhöllos hårda skorpor, där amidonitratet tydligt urskilldes). Analysen gaf 56,97 % Hg.

3. 30 %-ig. Blandning, dels små kompakta kristaller, amidonitrat, dels samma kristaller som i 2. (Ur moderluten hårda krustor, där blott amidonitrat kunde urskiljas). Analysen å blandningen gaf 62,51 % Hg.

4. 20 %-ig. Efter några ögonblick började en hvit kristallmassa utskilja sig; den bestod af små kompakta kristallkorn af afrundad oktaedrisk form. Analys: 0,3671 g. gaf 0,3016 g. HgS (70,83 % Hg); 0,3646 g. gaf 0,3015 g. HgS (71,30 % Hg).

5. 10 %-ig. Först erhölls en amorf fällning, som snart blef kristallinisk; efter någon tid befanns den vara homogen, bestående af små oktaedriska kristaller utan någon amorf inblandning. Alldeles samma fenomen observerades vid två andra framställningar, af hvilka den ena var i större skala. Analys å de 3 olika beredningarna. 0,3623 g. gaf 0,3029 g. HgS (72,07 % Hg); 0,4017 g. gaf 0,3368 g. HgS (72,29 % Hg); 0,4041 g. gaf 0,3380 g. HgS (72,11 % Hg).

6. 5 %-ig. Amorf fällning som först var gul, sedan blef hvit; den afsögs efter 1½ timme. (Ur moderluten erhöllos små kristaller, tydligen amidonitrat.) Medeltalet af två analyser gaf 79,19 % Hg.

7. 2,5 %-ig. Först gul, sedan hvit amorf fällning, afsögs efter 1½ timme. (Ur moderluten små kristaller, tydligen amidonitrat). Medeltalet af två analyser gaf 80,72 % Hg.

8. Rent vatten. Ljusgul fällning, snart omvandlad i små kristallkorn äfven efter lång tid blandade med amorfa massor. Analyserades ej.

Ber.	för $(NH_3)_2Hg(NO_3)_2$	för NH_2HgNO_3	för $NH_2HgNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$
Hg	55,89	71,96	69,70.

Analyserna verkställdes så, att substansen löstes i saltsyra fälldes med H_2S; i några fall tvättades svafvelkvick-

Digitized by Google

silfret med CS_2, men detta försiktighetsmått visade sig alldeles öfverflödigt.

Blott två produkter erhöllos homogena, nämligen diaminnitratet i 1, och amidonitratet i 5 (och 4). Detta senare måste efter mina analyser att döma vara vattenfritt; i litteraturen angifves det hålla $^1/_2$ mol. vatten. — Såväl KANE som PESCI uppgifva en mellanprodukt, som skulle kunna skrifvas $(NH_3)_2Hg(NO_3)_2 + NH_2HgNO_3 + 2\ H_2O$. Jag har icke erhållit den; möjligen var den ena af de i 2 och 3 funna kristallerna denna förening; äfven ur varma löseningar af samma sammansättning som 2 erhölls mest amidonitrat; iakttagelserna öfver detta senares stora existensområde göra det åtminstone osannolikt att denna mellanprodukt kan vara någon stabil förening, äfven om jag ej har afgörande skäl att förneka dess existens.

De amorfa fällningarna med högre Hg-halt än amidonitratet (6 och 7) hafva i allmänhet ansetts innehålla en särskild förening $(NH)_2Hg_3(NO_3)_2\ H_2O$, men starkare skäl för denna uppfattning föreligga icke. De i litteraturen publicerade analyserna äro högst varierande och stämma ej väl på denna formel (ber. 77,72 % Hg). I allmänhet äro de lägre, medan jag i 6 och 7 funnit högre Hg-halter än denna formel fordrar. Säkerligen bildas blandningar; huruvida någon viss amorf förening slutligen skulle kunna erhållas som enhetlig fas, torde ej kunna afgöras, då sannolikt dessförinnan det stabila kristalliserade amidonitratet torde uppträda. Som komponenter i blandningarna kan lika väl antagas nitratet af MILLONS bas och en amorf form af amidonitratet som några intermediära föreningar.

Utskakning af amidonitratet med varmt vatten har företagits; som jämnvikten torde inställa sig alldeles utomordentligt långsamt hafva fullt bevisande resultat ej erhållits; dock observerades ingenting som talade för att någon intermediär förening utskiljes, allt talar för att amidonitratet direkt öfvergår i nitratet af MILLONS bas. Då slutligen afgifvandet af NH_4NO_3 väl ej absolut upphört, men gick ytterst långsamt, togs prof; substansen visade sig under mikroskopet som en amorf, hvit massa, här och där observerades små kristallkärnor, spår af ej sönderdeladt amidonitrat. Analys: 0,3461 g. gaf 0,3366 g. HgS.

Digitized by Google

	Ber. för NHg_2NO_3	Funnet
Hg	84,05	83,85

De produkter, som jag erhållit, äro således blott diamin-nitrat, amidonitrat och nitrat af MILLON's bas.



Tryckt den 26 juni 1906

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 24.

Framställning af kemiskt ren metyl- och etylalkohol samt deras specifika vikter.

Af

PETER KLASON och EVERT NORLIN.

Meddelad den 6 juni 1906.

Vid de experimentella förarbetena till en tabell för att ur metylalkohols specifika vikt bestämma dess alkoholhalt, nödgades vi söka utarbeta en säker metod för framställning af kemiskt ren, vattenfri metylalkohol, enär dennas specifika vikt, såsom varande fundamentaltalet för nyssnämnda tabell, måste bestämmas med stor noggrannhet. Då den af oss använda metoden att framställa ren metylalkohol äfven kan begagnas för framställning af ren etylalkohol, har den äfven nyttjats härtill och detta så mycket mer, som man städse vid bestämmandet af vanlig alkohols konstanter utgått från genom destillation renad råsprit.

Metylalkohol.

Ren metylalkohol har hittills framställts genom saponifikation af metyloxalat. Som LOOMIS visat, fås emellertid härvid ej fullt ren metylalkohol, utan tyder lukten på inblandning af föroreningar.

För bestämmande af metylalkohols specifika vikt användе vi först renaste preparat från KAHLBAUM, antagligen framställdt genom rektifikation af träsprit. Dessutom användes ett preparat från SCHUCHARDT, enligt uppgift erhållet

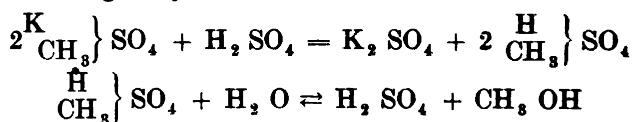
Digitized by Google

ur metyloxalat samt slutligen ett prof från Domnarfvet. KAHLBAUMS och Domnarfvets hade den för »ren» metylalkohol karakteristiska lukten. SCHUCHARDTS däremot en annan. Några säkra öfverensstämmande värden på specifika vikten erhöllos ej. Så gaf alltid första fraktionen något lägre specifik vikt än efterföljande.

På grund häraf ansågo vi oss böra själfva söka framställa den för experimenten nödiga kvantiteten metylalkohol, och då den gamla metoden, oxalatprocessen, är alltför tidsödande och ej säkert leder till målet, utarbetade vi ett nytt sätt att framställa metylalkohol i absolut ren form.

Som utgångsmateriel ha vi funnit kaliummetylsulfat härtill synnerligen lämpligt, enär det lätt kan erhållas af träsprit och på grund af sin betydande kristallisationsförmåga genom omkristallering kan befrias från möjliga inblandningar. Vid inverkan af koncentrerad svafvelsyra på vanlig träsprit antingen angripas ej däri förekommande föroreningar såsom kolväten af metanserien eller förhartsas, eller förändras de på annat sätt såsom omättade kolväten, aldehyder och ketoner. Den enda förorening kaliummetylsulfatet sålunda skulle kunna få är kaliumetylsulfat, men etylalkohol har ej till minsta spår kunnat påvisas i träsprit.

Vid framställningen af metylalkohol enligt denna metod förfares lämpligen på följande sätt. 500 gr. rent kaliummetylsulfat löses i vatten och försättes med något mer än beräknad mängd ren svafvelsyra så att lösningen utgör c:a 2 liter. Den frigjorda metyletersvafvelsyran sönderdelas, i den mån hydrolysen framskrider, och den därvid bildade metylalkoholen afdestilleras med vattenånga. Omsättningen äger rum enligt följande formler:



$$2\left.\begin{matrix}K\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\left.\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4$$

$$\left.\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\right\}SO_4 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 + CH_3OH$$

Hydrolysen går mycket raskt, så att, då en liters destillat öfvergått, i det närmaste den teoretiska mängden metylalkohol öfverdestillerat.

Alkoholen koncentreras sedan genom upprepad fraktionering — sist öfver glödgad pottaska.

För att borttaga sista spåret vatten användes till att börja med bränd marmor. Våra försök visade emellertid,

Digitized by Google

att därmed ej erhölls absolut vattenfri alkohol. Möjligen har detta berott därpå, att kalken, ehuru släckande sig hastigt och under stark värmeutveckling, dock ej var nybränd. Vi hafva nämligen senare funnit en uppgift af MENDELEJEFF, att kalken bör vara nybränd.

I metalliskt kalcium har WINKLER funnit ett utmärkt dehydreringsmedel för etylalkohol. Vid behandling af vår metylalkohol med kalcium fingo vi ett något lägre värde på specifika vikten än förut, hvilket vid upprepad behandling höll sig konstant.

Så länge alkoholen innehöll vatten, bildades vid behandlingen med kalciumfilspån en svampig, smutsgrå fällning, men då vattnet borttagits, löste sig kalciumfilspånen fullständigt, och återstod vid alkoholens afdestillation en rent hvit saltskorpa af kalciummetylat. 110 gr. 97,36 %-ig alkohol behandlades med 3,5 gr. kalciumfilspån under lindrig upphettning öfver vattenbad. Metallen löste sig under tämligen jämn vätgasutveckling, och tjänade härvid ett rätt högt YOUNGS deflegmationsrör som återflödes-kylare. Sedan vätgasutvecklingen efter 3 à 4 timmars kokning upphört, ökades upphettningen, så att alkoholen öfverdestillerades. Destillatets alkoholhalt var 99,13 % och steg den till 99,85 % efter ytterligare behandling med 2 gr. Återstoden vatten borttogs genom upprepad destillation med 0,4 gr. Den på detta preparat bestämda specifika vikten höll sig konstant vid förnyad behandling med kalcium. Vid dessa försök afstängdes luftens fuktighet med ett glasrör innehållande fosforpentoxid i glasull. Den på så sätt erhållna alkoholen var alldeles luktfri och färgades ej genom upphettning i vattenbad med en lika volym koncentrerad ren svafvelsyra.

Etylalkohol.

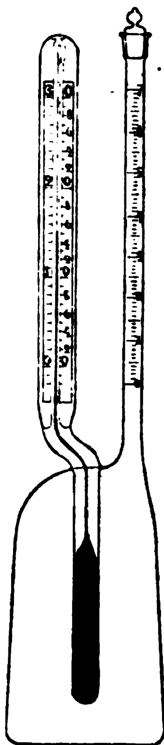
Som ett omedelbart korollarium ur föregående resultat följer, att etylalkohol bör på analogt sätt kunna framställas af kaliumetylsulfat. Ehuru denna fråga låg utom den egentliga ramen för vårt arbete, ha vi framställt ren etylalkohol af detta salt och gjort en del bestämningar af dess specifika vikt. Den erhållna alkoholen var alldeles luktfri och färgades ej heller genom upphettning i vattenbad med sin lika volym konc. ren svafvelsyra. Den bör vara ren af samma skäl som metyl-

Digitized by Google

alkoholen, enär den genom förjäsning erhållna alkokolen, som utgör material för framställning af kaliumetylsulfat, ej påvisbart innehåller metylalkohol.

Föregående framställningar synas alla vara gjorda med alkohol endast renad genom destillation.

Bestämning af specifik vikt.



Ehuru SPRENGELS pyknometer i och för sig ej lämnar något öfrigt att önska i afseende på noggrannhet, synes dock följande af oss konstruerade vara att föredraga isynnerhet för så lättflyktiga vätskor som metylalkohol. Dessutom erbjuder dess användning en del praktiska fördelar. Pyknometern visas å vidstående skiss. Den består af en kolf med flat botten och insmält termometer samt ett graderadt rör för vätskornas påfyllande och tömmande. Pyknometern är så blåst, att detta rör, hvars inre diameter är c:a 3 mm. sitter högst upp, så att bildade luftblåsor utgå.

Pyknometern vägde torr och tom 31,6874 gr. Den vägdes fylld med vatten till olika delstreck, och upprättades en tabell för den viktsmängd vatten som svarade mot de olika delstrecken. I och för den förut omnämnda metylalkoholtabellen gjordes bestämning af den specifika vikten vid 15°, hänfördt till vatten af + 15° och utan korrektion till vägning i lufttomt rum. Dessutom bestämdes specifika vikterna för absolut metyl- och etylalkohol vid 0°, 10°, 20° och 30°, hänförda till vatten af + 4° och med korrektion af vägningarna till lufttomt rum. För att i dessa fall undvika det fel, som skulle uppstå genom glasets utvidgning, vägdes pyknometern fylld med vatten vid resp. 0°, 10, 20 och 30° och med tillhjälp af den i LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHAFFERS Physikalisch-Chemische Tabellen förekommande tabellen för vattens specifika vikt vid olika temperaturer, omräknades vikterna till de vid + 4° motsvarande. För att undvika den svåraste felkällan, nämligen att erhålla bestämd konstant tempera-

Digitized by Google

tur, nedställdes pyknometern i ett till vattenbad tjänande DEWARS kärl. Temperaturen däri mättes med en normaltermometer med intyg från Physikalische Reichsanstalt, Berlin.

Vid bestämningen af specifika vikten fylldes pyknometern med alkoholen, så att menisken i det graderande röret föll inom skalan vid den önskade temperaturen. Pyknometern fick stå i vattenbadet, till dess att, dels pyknometerns termometer visade samma temperatur som normaltermometern, dels vätskehöjden i röret höll sig konstant vid två på hvarandra följande afläsningar med 10 minuters mellanrum. Så aflästes och antecknades höjden i det graderande röret, pyknometern uttogs ur vattenbadet, aftorkades omsorgsfullt samt insattes i vågen ¼ t. för att större delen återstående fuktighet skulle afdunsta. På pyknometern kvarstannar alltid en viss mängd fuktighet, hvilken håller sig konstant vid jämn rumstemperatur, hvilket gjorda försök utvisa. Pyknometern med innehåll vägdes, då alkoholens vikt erhölls, sedan pyknometerns egen frångragits. Motsvarande vattenmängds vikt beräknades efter tabellen, och genom det förra värdets division med det senare erhölls så den sökta specifika vikten.

Samtidigt som graderingens vattenvärde bestämdes, uppgjordes äfven en tabell för korrektion till vägning i lufttomt rum.

Vattenvärdet för ett litet delstreck på skalan är 0,01 gr. och som afläsningsfelet uppgår till c:a 0,2 skaldelar, så blir differensen i vattenvärde 2 mgr., hvilket medför en osäkerhet på 2 enheter i sjätte decimalen.

Experimentella resultat.

Metylalkohol.

På specifika vikten vid 15° gjordes fyra bestämningar, hvaraf de två första äro utförda på näst sista destillationen och de två senare på den sista. De erhållna värdena finnas angifna i följande tabell:

Digitized by Google

Tabell I.

	N:o	Alkoholens vikt	Vattnets vikt	Erhållen spec. vikt
1:a dest.	a	38,7039	48,5938	0,796478
	b	38,5876	48,4483	0,796470
2:a dest.	a	38,5281	48,3767	0,796470
	b	38,5281	48,3747	0,796472

Medeltal: Metylalkohols sp. v. $\frac{15^\circ}{15^\circ}$ = 0,796472.

I tabell II angifves resultatet af bestämningarna vid $\frac{0^\circ - 10^\circ - 20^\circ - 30^\circ}{+4^\circ}$ och med korrektion till lufttomt rum, hvarjämte vid sidan anföres motsvarande värden ur sista årens litteratur.

Tabell II.

Temp.	Alkoholens vikt	Vattnets vikt	Erhållen sp. vikt	Sp. vikt	funnen af förf:a
0°	39,2015	$\frac{48,3910}{0,999868}$	0,80999	0,81000	Young o. Forthy
10°	38,9469	$\frac{48,6283}{0,999727}$	0,80069	0,80065	Loomis
20°	38,5021	$\frac{48,5021}{0,998230}$	0,79134	0,77133	D:o
30°	38,1643	$\frac{48,6022}{0,995673}$	0,78184	—	—

Med ledning af dessa värden ha vi uppställt följande interpoleringsformel för metylalkohols specifika vikt vid temperaturer mellan 0° och 30°, hänfördt till vatten af + 4°.

$$\text{sp. v. } \frac{t^\circ}{+4^\circ} = 0,80999 - 0,00093\,t - 0,00000025\,t^2.$$

Uträknas med tillhjälp af denna formel specifika vikterna vid 20° och 30° fås respektive 0,79129 och 0,78184.

Etylalkohol.

På etylalkohol ha vi gjort analoga bestämningar. Specifika vikten vid 15° är angifven i tabell III.

Digitized by Google

Tabell III.

Alkoholens vikt	Vattnets vikt	Erhållen sp. vikt	I WINDISCH's tabell
38,4560	48,4253	0,794130	0,79429

Differensen i specifik vikt 0,00016 anger att absoluta alkoholen i WINDISCH's tabell håller endast 0,05 % vatten, hvadan tabellen måste anses vara ganska korrekt.

Tabell IV innehåller spec. vikterna vid $\frac{0°, 10°, 20°, 30°}{+ 4°}$ hvarjämte jämsides anföres motsvarande värden, erhållna af WINKLER och MENDELEJEFF.

Tabell IV.

Temp.	Alkoholens vikt	Vattnets vikt	Erhållen sp. vikt	WINKLER	MENDELEJEFF
0°	38,9540	$\frac{48,3064}{0,999868}$	0,80628	0,80629	0,80625
10°	38,5115	$\frac{48,2518}{0,969727}$	0,79792	0,79787	0,79788
20°	38,5111	$\frac{48,7003}{0,998230}$	0,78938	0,78937	0,78945
30°	38,0646	$\frac{48,5395}{0,995673}$	0,78080	0,78079	0,78096

Såväl metyl- som etylalkol kunna sålunda på ett enkelt och föga tidsödande sätt framställas fullt rena och vattenfria medelst den af oss begagnade metoden.

DILLMAN och FAWSITT ha förut uppställt en formel för metylalkohols spec. vikt $\frac{0—30°}{+ 4°}$, men, som deras alkohol innehöll afsevärdt med vatten, är denna formel behäftad med ett ej negligerbart fel. Motsvarande data för etylalkohol afviker ej från förut gjorda bestämningar, men de ha sin betydelse däri, att de bestyrka WINKLERS värden särskildt vid de högre temperaturerna, där dessa äro lägre än MENDELEJEFFS.

Tryckt den 30 juli 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 25.

Bestämning af elektriska ledningsförmågan för jod-, brom- och klorkalium i etyl- och metylalkohol.

Af

DAVID STENQUIST.

Meddelad den 6 juni 1906 af S. ARRHENIUS.

De undersökningar, som behandla den elektriska ledningsförmågan för salter i andra lösningsmedel än vatten och som äro utförda före 1900, hafva blifvit sammanställda af Lincoln i Transactions of the Wisconsin Academy of scienses, arts and letters. Vol XII part II, 1900. Efter 1900 behandla följande afhandlingar den elektriska ledningsförmågan i etyl och metylalkohollösningar.

G. Carrara och M. G. Levi: Über die Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit von Lösungen in Wasser und anderen Lösungsmitteln und den Einfluss der Überschmelzung und des Dichtemaximums. (Zeitschrift f. anorg. Chem. **29**, 371—395.)

Harry C. Jones och Charles F. Lindsay: Studie über die Leitfähigkeit einiger Salze in Wasser, Methyl-, Ätyl- und Propylalkohol sowie in Mischungen dieser Lösungsmittel. Dissert. Hopkins Univers.; Am. chem. Journ. **28**, 329—370.

C. A. Lobry de Bruyn och C. L. Jungius. Zustand der Nickelsulfathydrate in methylalkoholischer Lösung. Ber. chem. Ges. **36**, 3297—3298.

S. Tijmstra Bz. Leitfähigkeitbestimmungen an Lösungen von Natrium in absoluten und mit Wasser verdünnten Alkoholen und in Gemischen von zwei Alkoholen. Zeitschrift für phys. Chem. **49**, 345.

Digitized by Google

Ch. A. Kraus. Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen in Methylalkohol in der Nähe ihres kritischen Punktes. Phys. Rev. 18, 40—56; 89—103.

Den föreliggande undersökningen är utförd under 1900 och 1901 på Tekniska Högskolans elektrokemiska laboratorium under ledning af dess föreståndare Lektor Wilhelm Palmaer.

Jodkalium, bromkalium och klorkalium samt metylalkohol voro från Kahlbaum. Salterna, hvilka voro garanterade kemiskt rena, användes i sitt ursprungliga skick. Hvad metylalkoholen angår, renades den på det sätt, att den fick stå en vecka öfver osläckt kalk, hvarefter den afdestillerades. Den använda etylalkoholen var af laboratoriets förråd och innehöll etyleter. Sedan etern afdestillerats, behandlades etylalkoholen på samma sätt som metylalkoholen. Högsta värdet på etylalkoholens ledningsförmåga vid 0° var $0{,}00000036$, högsta värdet på metylalkoholens $0{,}0000028$. Först bereddes en $\frac{1}{500}$ normallösning på det sätt att $\frac{39{,}15 + 126{,}85}{2 . 500}$ gram jodkalium uppvägdes och nedfördes i en 500-cm^3-kolf. Därefter fylldes kolfven vid rumstemperatur med alkohol och insattes i en skakapparat. Sedan saltet blifvit fullständigt löst, nedsattes kolfven i ett större kärl, fylldt med sönderhackad is. Kolfven påfylldes nu tid efter annan med ny alkohol till märket, tills vätskan antagit 0 graders temperatur. Därefter bereddes en $^1/_{1000}$ normallösning på det sätt att 100 cm^3 $^1/_{500}$ normallösning af 0° fylldes på en 200 cm^3-kolf, hvilken nedsattes i is och fylldes till märket med alkohol på samma sätt, som förut blifvit beskrifvet. Därefter bereddes en $^1/_{2000}$ normallösning af den $^1/_{1000}$ normala på liknande sätt. I ett par fall bestämdes äfven ledningsförmågan hos den mättade lösningen. Genom upprepade bestämningar på ledningsförmågan erhölls kunskap om när mättning hade inträdt. Vid de elektriska mätningarna, som skett med Wheatstones brygga och telefon, hafva föreskrifterna i Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte följts. Felen i brygga och motståndssats bestämdes, men uppgingo ej till öfriga försöksfels storlek. Tvenne olika typer af motståndskärl användes. Deras utseende i genomskärning framgå af teckningarna (figg. 1 och 2).

Vid typ A utgjordes elektroderna af två små platinacylindrar, hvilka voro fästa den ena öfver den andra på ett

Digitized by Google

glasrör med 5 mm:s diameter. Vid typ B utgjordes elektroderna af tvenne 4 cm höga koncentriska platinableck. Vid elektroderna, som voro platinerade, voro platinatrådar fastsatta, hvilka slutade i små glaskoppar fyllda med kvicksilfver. Det förra kärlet (typ A) nedsattes vid användandet i elektrolyten så långt att själfva motståndskärlet fullständigt samt det smala sidoröret delvis fylldes. Genom sidoröret vanns den fördelen, att kärlets kapacitet var oberoende af det djup,

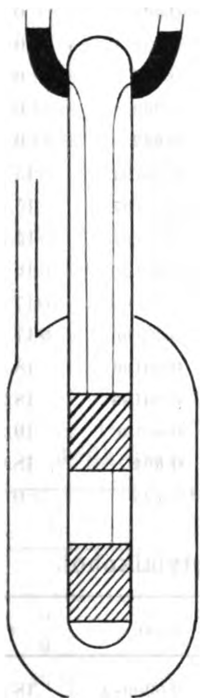


Fig. 1 Typ A.

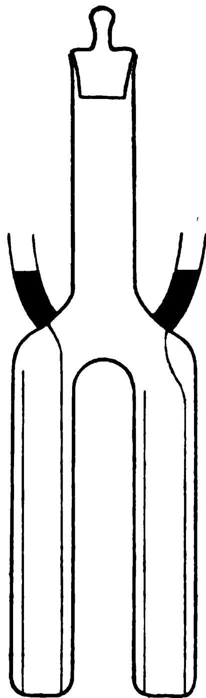


Fig. 2 Typ B.

till hvilket kärlet sänktes i vätskan. Det senare kärlet (typ B) fylldes med elektrolyten upp till proppen. Korrektion anbraktes för platinatrådarnas ledningsmotstånd. Kärlet af typ A hade kapaciteten 0,3140. Af typ B användes två kärl. Det ena hade kapaciteten 0,02489. Det andra kapaciteten 0,01781. Resultatet af mätningarna innehålles i följande tabell. Bokstäfverna hafva följande betydelse. η är antalet gramekvivalenter per cm^3 lösning, $\varkappa$ är specifika ledningsförmågan uttryckt i en enhet, som utgöres af en cm-tärning med 1

Digitized by Google

ohms motstånd och t är temperaturen. * utmärker mättad lösning. Medeltal och beräknade värden äro tryckta med större siffror.

Jodkalium i etylalkohol.

1000 γ_i	t	$\varkappa . 10^7$	1000 γ_i	t	$\varkappa . 10^7$
0.0005	0	128.1	0.002	0	492.1
0.0005	0	130.1	0.002	0	490.1
0.0005	0	129.2	0.002	0	494.2
0.0005	**0**	**129.1**	0.002	0	493.3
0.000492	16.82	186.0	**0.002**	**0**	**492.8**
0.000490	19.80	198.1	0.00197	15.30	687.0
0.0005	**18.00**	**190.0**	0.00197	15.70	691.2
0.001	0	253.9	0.00197	15.72	691.2
0.001	0	253.9	0.00196	16.20	697.4
0.001	0	252.2	0.00196	17.70	717.2
0.001	**0**	**253.3**	0.00196	17.72	717.2
0.000984	16.20	362.1	0.00196	18.50	731.1
0.000983	17.40	372.9	0.00196	18.70	731.0
0.000980	18.90	383.7	0.00196	19.10	743.0
0.001	**18.00**	**885.0**	**0.002**	**18.00**	**736.0**
0.002	0	494.4	* 0.125	0	17900.0

Bromkalium i etylalkohol.

1000 γ_i	t	$\varkappa . 10^7$	1000 γ_i	t	$\varkappa . 10^7$
0.0005	0	124.5	0.000982	18.0	354.8
0.0005	0	124.7	0.000982	18.0	353.2
0.0005	0	125.8	**0.001**	**18.0**	**360.0**
0.0005	**0**	**125.0**	0.002	0	460.6
0.000491	18.0	180.1	0.002	0	465.3
0.000491	18.0	181.2	0.002	0	460.2
0.000491	18.0	183.0	**0.002**	**0**	**462.0**
0.0005	**18.0**	**186.0**	0.00196	18.0	662.7
0.001	0	243.3	0.00196	18.0	662.5
0.001	0	245.6	0.00196	18.0	668.2
0.001	**0**	**244.4**	**0.002**	**18.0**	**676.0**
0.000982	18.0	353.8	* 0.014	0	2407.0

Digitized by Google

Klorkalium i etylalkohol.

1000 γ_i	t	$\varkappa \cdot 10^7$	1000 γ_i	t	$\varkappa \cdot 10^7$
0.0005	0	116.5	0.000984	15.90	318.5
0.0005	0	113.8	0.000982	18.25	334.8
0.0005	0	113.3	**0.001**	**18.00**	**345.0**
0.0005	**0**	**114.5**	0.002	0	429.8
0.000492	16.43	165.1	0.002	0	429.2
0.000491	18.10	172.6	0.002	0	423.9
0.0005	**18.00**	**183.0**	0.002	0	425.5
0.001	0	225.2	0.002	0	418.2
0.001	0	225.9	**0.002**	**0**	**425.2**
0.001	0	219.9	0.00196	17.82	632.3
0.001	0	229.1	0.00196	18.90	645.5
0.001	0	229.7	**0.002**	**18.00**	**648.0**
0.001	**0**	**225.9**			

Jodkalium i metylalkohol.

1000 γ_i	t	$\varkappa \cdot 10^7$	1000 γ_i	t	$\varkappa \cdot 10^7$
0.0005	0	351.5	0.0009790	17.65	884.0
0.0005	0	355.6	0.0009785	18.10	887.9
0.0005	**0**	**353.5**	0.0009785	18.11	888.5
0.000490	16.58	455.6	**0.001**	**18.00**	**887.0**
0.000490	16.60	443.6	0.002	0	1303
0.000489	17.30	450.5	0.002	0	1339
0.000489	18.10	443.7	0.002	0	1292
0.000489	18.52	477.4	**0.002**	**0**	**1310**
0.0005	**18.00**	**460.0**	0.001959	17.20	1659
0.001	0	673.6	0.001957	17.98	1691
0.001	0	660.4	0.001957	18.10	1684
0.001	0	660.0	0.001957	18.30	1697
0.001	**0**	**665.0**	0.001956	19.20	1712
0.0009808	16.32	860.0	**0.002**	**18.00**	**1686**

Digitized by Google

Bromkalium i metylalkohol.

1000 η	t	$\varkappa . 10^7$	1000 η	t	$\varkappa . 10^7$
0.0005	0	323	0.00098	16.92	803
0.0005	0	338	0.00098	18.32	807
0.0005	0	341	**0.001**	**18.00**	**[illegible]**
0.0005	0	336	0.002	0	1287
0.0005	0	363	0.002	0	1209
0.0005	**0**	**340**	0.002	0	1206
0.0004893	17.98	435	0.002	0	1289
0.0004893	18.00	415	**0.002**	**0**	**1248**
0.0004890	18.53	465	0.001959	17.12	1522
0.0005	**18.00**	**480**	0.001957	17.80	1661
0.001	0	648	0.001957	18.18	1665
0.001	0	634	0.001955	19.31	1557
0.001	0	656	**0.002**	**18.00**	**1640**
0.001	0	642	0.1	0	405600
0.001	**0**	**645**	* 0.115	0	441000

Klorkalium i metylalkokol.

1000 η	t	$\varkappa . 10^7$	1000 η	t	$\varkappa . 10^7$
0.0005	0	318	0.000979	18.20	805
0.000490	17.20	414	0.001	**18.00**	818
0.000489	18.00	418	0.002	0	1159
0.0005	**18.00**	**420**	0.002	0	1136
0.001	0	620	**0.002**	**0**	**1148**
0.000979	17.60	799	* 0.0525	0	20550
0.000979	17.70	802	* 0.0525	0	20590

Såsom exempel på beräkningsmetoden anföres fullständigt beräkningen af jodkaliums ledningsförmåga i etylalkohol. Alla lösningar framställdes som förut blifvit nämndt vid 0°. Men mätningarna gjordes äfven vid temperaturer omkring 18°. En lösning som är t. ex. $^1/_{1000}$ normal vid 0°, är naturligen ej detta vidare vid högre temperatur. Vid vattenlösningar spelar detta förhållande ej någon vidare roll på grund af

Digitized by Google

vattnets ringa utvidgningskoefficient. Helt annat blir förhållandet vid alkohollösningar, då etylalkoholen har en utvidgningskoefficient = 0,0010, och metylalkoholen en = 0,0012. Med användning af dessa siffror har normaliteten uträknats i hvarje särskildt fall. Värdena på ledningsförmågorna behandlades på följande sätt. Medeltalen togos vid hvarje särskild utspädning och temperatur och utprickades på rutpapper i ett koordinatsystem med specifika ledningsförmågan som ordinata och temperaturen som abscissa. Ur den uppritade kurvan erhålles $\varkappa = 0{,}0000191$ vid 18° för $1000\,\eta = \frac{0{,}0005}{1+18\times 0{,}001}$ $= 0{,}000491$. Vidare erhålles $\varkappa = 0{,}0000377$ vid 18° för $1000\,\eta =$ $\frac{0{,}001}{1+18\times 0{,}001} = 0{,}000982$ samt $\varkappa = 0{,}0000721$ vid 18° för $1000\,\eta =$ $\frac{0{,}0002}{1+18\times 0{,}001} = 0{,}00196$. Med användning af de tre sålunda erhållna värdena uppritas en kurva med specifika ledningsförmågan vid 18° som ordinata och koncentrationen som abscissa. Ur denna nya kurva erhålles följande värden:

$$1000\,\eta = 0.0005 \quad \varkappa = 0.0000190$$
$$= 0{,}001 \quad = 0.0000385$$
$$= 0.002 \quad = 0.0000736$$

Den följande tabellen innehåller resultaten för de omättade lösningarna. I denna är ekvivalenta ledningsförmågan Λ angifven. C är ledningsförmågans temperaturkoefficient.

	1000 η	Etylalkohol			Metylalkohol		
		Λ		C	Λ		C
		temp. = 0°	temp. = 18°		temp. = 0°	temp. = 18°	
KJ	0.0005	25.82	39.0	0.0273	70.7	92.0	0.0168
	0.001	25.33	38.5	0.0271	66.5	88.7	0.0188
	0.002	24.64	36.8	0.0257	65.5	84.3	0.0159
KBr	0.0005	25.00	37.2	0.0271	68.0	86.0	0.0147
	0.001	24.44	36.0	0.0264	64.5	83.0	0.0159
	0.002	23.10	33.8	0.0256	62.4	82.0	0.0175
KCl	0.0005	22.90	36.6	0.0332	63.6	84.0	0.0135
	0.001	22.59	34.5	0.0292	62.0	81.0	0.0130
	0.002	21.26	32.4	0.0293	57.4	—	—

Digitized by Google

I följande tabell betyder 1000 η saltets löslighet, Λ ledningsförmågan i den mättade lösningen, Λ_∞ ledningsförmågan i oändlig utspädning och $\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right) . 1000\ \eta$ den odissocierade delen af saltet i mättad lösning. Λ_∞ erhålles på det sätt, att man uppritar en kurva med 1000 η som abscissa och Λ som ordinata. Ordinatan för 1000 $\eta = 0$ är Λ_∞. Alla värdena äro vid 0°.

	1000 η	Λ	Λ_∞	$\frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}$	$\left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_\infty}\right) 1000\ \eta$
KJ i etylalkohol . .	0.125	14.3	25.5	0.56	0.055
KBr i » . .	0.014	17.2	26.4	0.65	0.005

Tryckt den 15 augusti 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

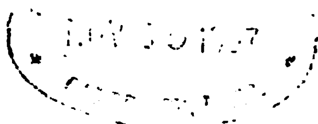
Digitized by Google

INNEHÅLL.

Utgifvet den 10 augusti 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google



L Soc 4321.42
(Bergen ...)



ARKIV

FÖR

KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI

UTGIFVET AF

K. SVENSKA VETENSKAPSAKADEMIEN I STOCKHOLM

BAND 2

HÄFTE 4—6

UPPSALA & STOCKHOLM
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.

BERLIN
R. FRIEDLÄNDER & SOHN
11 CARLSTRASSE

LONDON
WILLIAM WESLEY & SON
28 ESSEX STREET. STRAND

PARIS
LIBRAIRIE H. LE SOUDIER
174 BOULEVARD S:T GERMAIN

1907

Digitized by Google

Die Publikationen »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» sowie »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», von welchen bz. 59 und 28 Oktav-Bände erschienen sind, wurden mit dem Jahr 1902 eingestellt. An deren Stelle werden vier verschiedene Fachschriften und ein Jahrbuch von der Akademie herausgegeben unter folgenden Namen:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Dagegen werden die »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar» 4:o, nach wie vor und zwar nach dem bis jetzt befolgten Plane erscheinen.

The publication of »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» and »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», of which 59 and 28 octavo volumes respectively have been issued, will not be continued. A yearbook and four publications, dealing with special branches of science, will be published instead. These four publications are named:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

The »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», 4to, will continue to be issued on the same plan as hitherto.

A partir de l'année 1903 le »Öfversigt af K. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar» ainsi que le »Bihang till K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Handlingar», dont 59 et 28 volumes ont été publiés, cesseront de paraître. Ces deux publications seront remplacées par quatre différents recueils spéciaux et par un annuaire. Les quatre recueils seront intitulés:

Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik.

Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi.

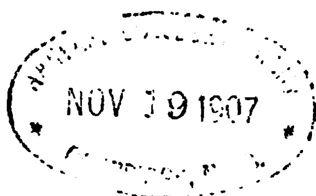
Arkiv för Botanik.

Arkiv för Zoologi.

Les »K. Vetenskaps-Akademiens Handlingar», ou Memoires in quarto, continueront à paraître comme par le passé.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 26.



Zur Kenntnis der organischen Nitrate.

Von

PETER KLASON und TOR CARLSON.

Mitgeteilt am 12. September 1906.

Schon seit langer Zeit hat man beobachtet, dass bei der Verseifung der Alkylnitrate und besonders derjenigen in der Sprengtechnik benutzten Nitroglyzerin und Nitrozellulose, neben Alkalinitrat auch Alkalinitrit und gefärbte harzähnliche Produkte gebildet werden. Die Einzelheiten der Reaktionen sind bis jetzt unbekannt geblieben. Es ist aber vielfach die Vermutung ausgesprochen worden, dass dabei Aldehyde als Zwischenprodukte entstehen. Bei Nitrozellulose scheint kein Zellulose bei der Verseifung regeneriert zu werden. LUNGE und WEINTRAUB[1] haben sogar darauf eine quantitative Methode zur Bestimmung von unveränderter Zellulose in Schiessbaumwolle ausgearbeitet. Ebenso ist Glyzerin nicht unter den Verseifungsprodukte von Nitroglyzerin aufgefunden worden.[2] Ähnliche Erscheinungen finden auch bei den meisten übrigen Alkylnitrate statt. So hat NEF[3] beobachtet, dass bei der Verseifung von Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amyl-, und Glyçolnitrat und VIGNON,[4] dass bei der ähnlichen Behandlung von Nitroerythrit, Nitromannit und

[1] eitschrift f. Anal. Chem. 41 . 68 (1902).
[2] [ay: Monit. Scientif. [3] 15 . 424.
[3] ınn. Chem. Pharm. 309 . 183 (1899).
[4] ull. Sol. Chim. [3] t XXIX—XXX, 507 (1903).

Digitized by Google

Nitrodulcit neben Alkalinitrat auch erhebliche Mengen Nitrit und gefärbte aldehydharzähnlichen Produkte entstehen. Nur Methylnitrat gibt nach NEF ausschliesslich Methylalkohol und Alkalinitrat. NEF[1] gibt sich viel Mühe in diesen Verhältnissen eine Bestätigung für seine Annahme zu finden. dass bei Verseifung der Alkylnitrate neben dem normalen Verlauf auch eine Aethylen- und eine Aethyliden-Abspaltung eintrete, und das Aethyliden wäre nach seiner Ansicht die Veranlassung der Nitritbildung, indem es von der abgespalteten Salpetersäure zum Aldehyd oxydiert wird. Diese Annahme scheint doch wenig ansprechend. da die Reaktion ja in alkalischer Lösung vor sich geht. VIGNON und MAQUENNE[2] nehmen ein isomeres Nitrat, $RCH \cdot \genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{ONO}$, als die Ursache der Nitritbildung an. Ein solches ist aber niemals nachgewiesen worden.

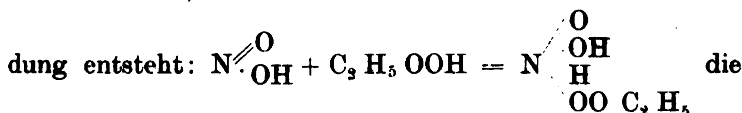
In dieser Arbeit sind wir von der Annahme ausgegangen. dass die Erklärung nicht in der Alkylgruppe liegt, sondern in der Gruppe NO_3, oder, was dasselbe ist in der Konstitution der Salpetersäure. Nach der Typentheorie ist Salpetersäure nach Art des Wassers gebaut: $\genfrac{}{}{0pt}{}{H.}{NO_2} \cdot O$. Nach der Valenzlehre muss das Stickstoffatom der Säure dreiwertig sein. Wenn man nun diese Auffassungen in den Vorstellungen der Strukturlehre einrahmen will, sind drei Körper möglich 1. $H . O . N \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O}$ 2. $H . O . N \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown \dot{O}}$, 3. $H . O . O . N{=}O$. Da man aber bis jetzt nur eine Säure kennt, kann man nicht die Frage auf Grund der Isomerieerscheinungen erledigen. Sämtliche Lehrbücher der Welt geben wohl heut zu Tage die Formel $H . O . N \genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown O}$ an, eine Auffassung, die gewiss vieles für sich hat, namentlich ist sie geläufig worden, seitdem die Ammoniumtheorie. sc. die 5. Wertigkeit des Stickstoffs, durchgeschlagen hat. Es mag aber nicht vergessen werden, dass sämtliche physikalische Eigenschaften auf eine Persäure, HOONO, deuten wie BRÜHL[3] nachgewiesen hat. Aber wenn auch so wäre.

[1] loc. cit.
[2] Ann d. Chim. et de Phys. [6] 24, 522 (1891).
[3] Ber Ber. Chim. Ges. 31. 1350 [1898].

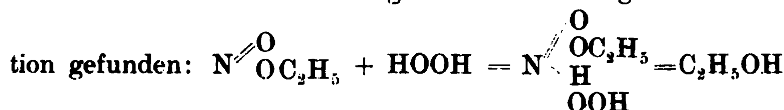
Digitized by Google

wissen wir ja noch nicht wie der Typus Wasserstoffperoxid gebaut ist, entweder HO . OH oder HO = OH oder schliesslich $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>O=O<$. Wir sind somit jedenfalls sehr weit entfernt von einer sicheren Feststellung der Konstitution der Salpetersäure.

Baeyer und Villiger[1] sind auch genötigt worden anzunehmen, das Salpetersäure intermediär eine solche aktive Peroxydform haben kann, was sie durch folgende Reaktionen begründen. Sie haben gefunden, dass Aethylperoxyd und Salpetersäure momentan Aethylnitrat bilden. Sie nehmen dabei an, dass in erster Hand eine additionelle Verbindung entsteht:



die durch Wasserabspaltung in Nitrosopersäure-ester, C_2H_5OONO, übergeht, welche alsann in die stabile Modifikation, $C_2H_5ONO_2$, verwandelt wird. Eine Analogie haben sie in folgender Reaktion gefunden:



$+ HNO_3$. Diese von ihnen als intermediär angenommene aktive Form hat jedenfalls als die am meisten reaktionsfähige das grösste praktische Interesse.

Wollte man nun annehmen, dass bei Verseifung eines Alkylnitrates in erster Hand ein Peroxyd entstände:



so hätten wir in folgender Weise eine reversible Umsetzung



Eine plausible Form erhalten diese Reaktionen, wenn man die von A. Bach[2] verteidigte Formel des Wasserstoffsuperoxyds $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!:O:O<$ benutzt. Ein solcher Körper muss ja leicht additive Verbindungen eingehen. Nach dieser Auffassung wäre das Verhältnis der Alkalien zur Alkylestern leicht erklärbar



[1] Ber. Ber. Chem. Ges. 34, 755 (1901).

[2] Ber. Ber. Chem. Ges. 33, 3117 (1900).

Digitized by Google

Die letzte Verbindung konnte sich in zweierlei Weise spalten:



Wie man sich die Sache auch näher vorstellen will, kann man annehmen, dass bei der normalen Verseifung der Peroxydcharakter auf das Alkalisalz übergeht:



$$C_2H_5OONO + KOH = KOONO + C_2H_5OH,$$

bei der Verseifung unter Nitritbildung wieder auf den Alkohol:



$$C_2H_5OONO + KOH = KONO + C_2H_5OH.$$

Wir haben uns vorgenommen, wo möglich Beweise vorzubringen. ob bei der Verseifung von Alkylnitraten wirklich primär Alkylperoxyde entstehen oder nicht, denn an dieser Frage hängt, wie uns scheint, im hohen Grade die Erledigung der Konstitution der Alkylnitrate in erster Hand und diejenige der Salpetersäure in zweiter.

Eingedenk der leichten Zersetzbarkeit der Peroxyde in alkalischer Lösung in Aldehyde und Wasser, ist es kaum anzunehmen, dass sie direkt durch Isolierung nachgewiesen werden können. Da aber Wasserstoffsuperoxyd und andere Peroxyde mit Alkylsulfhydraten leicht in folgender Weise reagieren: $HOOH + 2\,RSH = HOH + RSSR$, würde bei Anwesenheit von Alkylsulfhydraten die Reaktion so verlaufen:

1. $ROONO + KOH = ROOH + KONO,$
2. $ROOH + 2\ RSH = ROH + R_2S_2,$

mithin keine Aldehydbildung und dennoch keine Färbung eintreten können. So verhält es sich auch in der Tat durchgängig, wie die folgenden Versuche ergeben.

Nitroglyzerin. Zu einer etwa 3-prozentigen alkoholischen Lösung von Natriumhydrat (3 Mol.) und Phenylsulfhydrat (5 Mol.) wurde Nitroglyzerin (1 Mol.) in Alkohol gelöst zugesetzt. Nach dem Vertreiben der Luft durch Stickstoff wurde das Reaktionsgefäss zugeschmolzen und etwa 24 Stdn bei 20° stehen gelassen. Die allmählich sich ausscheidenden Krystalle hatten gereinigt den Schmp. 60,5° und gaben bei der Analyse die för Phenylbisulfid berechneten Zahlen:

Digitized by Google

Formel: $C_{12}H_{10}\ S_2$.

Ber.	C 66,05 %	H 4,58 %	S 29,35 %
Gef.	» 65,82 »	» 4,92 »	» 29,06 »

Lässt man die Lösung so lange an der Luft stehen, bis man sich durch Zugabe von Jod überzeugt hat, dass alles Sulfhydrat oxydiert ist, filtriert, konzentrirt und behandelt mit absolutem Alkohol, kann das Glyzerin für sich erhalten werden, leicht erkenntlich an seinem süssen Geschmack, Acroleïnreaktion und Verdunstung in Vakuum.

Nitrozellulose. Zu einem Gemisch von 2 Teilen Phenylsulfhydrat und ½ Teil Natriumhydrat in 35 Teilen Aetheralkohol wurde 1 Teil Nitrozellulose als Kollodium zugesetzt. Es wurde weiter so verfahren, wie beim Nitroglyzerin angegeben ist. Allmählig wurde eine weise geléeartige Masse erhalten. Nach selbstverständlichem Verfahren konnte hieraus Phenylbisulfid, Alkalinitrit und Nitrat wie Zellulose isoliert werden. Die letzte war bei Versuchen im Nitrometer stickstofffrei und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

$C_6H_{10}O_5$.	Ber.	C 44,44 %;	H 6,17 %
	Gef.	» 44,40 »	» 6,46 »

Aethylnitrat. Die Erscheinungen sind hier ganz dieselben. Während bei Verseifung von Aethylnitrat mit Alkali allein starke Färbung und Verharzung eintritt, findet nicht das geringste Zeichen davon bei Anwesenheit von Sulfhydraten statt. In beiden Fällen entstehen sowohl Alkalinitrat wie Nitrit. Für sich allein sind die organischen Sulfhydrate fast ohne Einwirkung auf die Nitrate bei gewöhnlicher Temperatur.

Wir möchten uns die Fortsetzung dieser Untersuchung nach verschiedenen Richtungen vorbehalten.

Stockholm, Tekniska Högskolan.

Tryckt den 11 okt. 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
Band 2. N:o 27.

Tabell för bestämning af metylalkohol till vikts-, volym- och viktvolymprocent ur specifika vikten vid $^{15}/_{15}°$.

af

PETER KLASON och EVERT NORLIN.

Meddelad den 12 september 1906.

I litteraturen finnes ej någon tabell öfver förhållandet mellan specifika vikten och halten metylalkohol hos dess blandningar med vatten, hvilken är tillräckligt utförlig och noggrann. Den förste, som utarbetade en dylik var Dupré, men han har tydligen användt både oren och vattenhaltig metylalkohol vid sina undersökningar, enär den funna specifika vikten vid $\frac{10°}{+4}$ för 100 %-ig alkohol angifves vara 0.81371. Denna tabell angaf dessutom blott specifika vikten för hvar tionde procent. I ett för sin tid utmärkt arbete öfver metylalkoholens fysikaliska egenskaper, publicerat i Transactions of the Royal Society of Edinburgh, offentliggjorde Dittmar och Fawsitt 1887 en ny metylalkoholtabell, hvilken sedan varit intagen i handböcker. Denna är betydligt noggrannare än Duprés, men likväl innehöll deras 100 %-iga metylalkohol c:a 0,2 % vatten, hvilket framgår af Loomis och våra undersökningar. Dessutom äro specifika vikterna tagna vid synnerligen olämpliga och opraktiska temperaturgrader, nämligen 0° och 15.56, hänfördt till vatten af + 4°. På grund häraf ansågo vi det vara af betydelse att erhålla en ny mera exakt tabell, och

Digitized by Google

detta så mycket mer som den såsom biprodukt vid träkolningen erhållna träspriten börjat få allt större användning inom tekniken, hvadan en tillförlitlig tabell för metylalkoholens alkoholometriska bestämmande blifvit ett behof ur rent praktisk synpunkt. Man har tagit sin tillflykt till motsvarande tabeller för etylalkohol, men kan härvid uppstå allt efter halten ett fel af öfver 2 %. För att fylla antydda behof är efterföljande tabell utarbetad. Tabellen liknar till sin uppställning D:r Karl Windisch's etylalkoholtabell, så att i densamma finnes beräknade mot viss specifik vikt svarande vikts-, volym- och viktvolymprocent (d. v. s. gr. alkohol pr 100 cm^3) och svara differenserna mot en enhet i fjärde decimalen af specifika vikten.

Utgångsmaterial och framställning af kända blandningar.

Till utgångsmaterial ha vi användt absolut metylalkohol framställd enligt den metod, som vi publicerat i vår afhandling om »framställning af kemiskt ren metyl- och etylalkohol».[1]

För att metylalkoholen ej skulle upptaga fuktighet ur luften förvarades den på följande sätt. Den var innesluten i en kolf med paraffinerad propp och därigenom gående tvenne glasrör, så att det hela bildade en sprutflaska. Det ena till kolfvens botten gående röret var förbundet med sidoröret till en byrett och det andra med ett klorkalciumrör. Vid tillblandningen upptrycktes alkoholen i byretten. I en kolf tillsattes därur mot i kolfven befintlig viktsmängd vatten svarande beräknad volym alkohol, hvarpå vägdes. Alla vägningar reducerades till lufttomt rum. Denna korrektion ökar noggrannheten hos exempelvis 45 %-ig alkohol med 0.02 %. Korrektionen beräknas sålunda. Enär kända volymer vägts uträknas den af dem undanträngda luftens vikt och tillägges, samtidigt som med kännedom om de använda vikternas specifika vikt den af dem undanträngda luftens vikt beräknas och afdrages.

Denna beräkning förtydligas bäst genom ett exempel.
Uppvägdt: 26.9233 gr. alkohol; volym — 37.9 cm^3
32.7546 » vatten; » — 33.0 »
1 cm^3 luft väger 0.0012 gr.

[1] Arkiv f. kemi, mineralogi och geologi. Bd. 2 N:o 24.

Digitized by Google

Vikternas volymer beräknades ur specifika vikten och var resp. 3.2 och 3.7 cm³.

$\therefore$ Alkoholens vikt $= 26.9233 + (37.9 - 3.2) . 0.0012 = 26.9649$

Vattnets vikt $= 32.7546 + (33.0 - 3.7) . 0.0012 = 32.7897$

$$\therefore \text{Viktsprocent alkohol} = \frac{26.9649 \ . \ 100}{26.9649 + 32.7897} = 45.13\ \%$$

Emellertid utgingo vi ej alltid från absolut alkohol utan fortsatte att utspäda en alkohol med känd halt genom tillsats af beräknad mängd vatten. Som samtidigt ju alltid specifik viktsbestämning följde, kunde alkoholens volym beräknas och nyss beskrifna korrektion göras.

Specifika vikten bestämdes så, som finnes angifvet i vår förut citerade afhandling.

Tabellens beräkning.

Viktsprocent.

Enligt angifna metod bestämdes specifika vikten hos blandningar från 100 % ned till 0 % för hvar femte procent — således 20 värden. Härvid gjordes alltid dubbla bestämningar, så att för hvarje punkt finnes dubbla värden med en differens af mindre än fem enheter i femte decimalen, hvilken differens svarar mot ett fel af c:a 0.02 %.

Genom interpolering och omräkning till jämna procenttal erhölls så specifika vikten vid 100 %, 95 % o. s. v., och togs härvid ett medelvärde af de dubbla bestämningarna. På ett i cm² och mm² indeladt rutpapper uppritades ett diagram för förhållandet mellan specifik vikt och viktsprocent, då den förra är abscissa och den sednare ordinata. Härvid erhölls en jämt förlöpande kurva.

Kurvan uppritades efter mall med fin hård blyerts och med användande af loupe för punkternas utsättande. På det sålunda erhållna diagrammet uttogs värden på viktsprocent svarande mot hvarje intervall af två tusendelar i specifika vikten.

Mellan dessa på grafisk väg erhållna värden interpolerades sedan för hvarje differens af en tiotusendel, hvarvid talen i tabellens andra kolumn direkt framkommo.

Här anföres ett exempel på nyss anförda beräkning af specifika vikten för en viss punkt t. ex. 95 %.

Digitized by Google

Erhållna värden:

94.61 % — sp. v. 0.811634
94.61 » — » » 0.811615
100.— » — » » 0.796472

Diff. från 100 %

100 — 94.61 = 5.39 %

Diff. i specifik vikt

0.811634 — 0.796472 = 0.015162
0.811615 — 0.796472 = 0.015143

Således i medeltal 1 % motsvarar 0.00286

∴ 95 % — 0.810538
» » — 0.810519 Medeltal: **0.81053**

Volymprocent beräknade ur viktsprocent.

Då man känner specifika vikten hos absolut metylalkohol (0.79647) samt hos en blandning, så är det möjligt att beräkna dennas volymprocenthalt ur viktsprocent enligt en formel, som deduceras på följande sätt:

p = viktsprocent alkohol
x = volymprocent alkohol
s_{a15} = absolut alkohols specifika vikt vid 15°
s_{bl15} = blandningens specifika vikt vid 15°
s_{v15} = vattens specifika vikt vid 15° hänfördt till vatten af + 4°.

100 gr. blandning innehålla p gr. alkohol.

$$100 \text{ gr. blandnings volym} = \frac{100}{s_{bl15} \cdot s_{v15}}$$

$$p \text{ gr. alkohols volym} = \frac{p}{s_{a15} \cdot s_{v15}}$$

$$\therefore\ x = \frac{100 \cdot p \cdot s_{bl15} \cdot s_{v15}}{s_{a15} \cdot s_{v15} \cdot 100} = p\,\frac{s_{bl15}}{s_{v15}}$$

Enligt denna formel beräknades mot alla viktsprocenttal svarande volymprocenttal och ur uppritadt diagram erhölls tredje kolumnens tal.

Viktvolymprocent (gr. alkohol pr 100 cm³) beräknade ur vikts- eller volymprocent.

y = viktvolymprocent.

För öfrigt samma beteckningar som förut.

$$s_{bl15} = \frac{\text{vikt blandning } (a)}{\text{vikt vatten } (b)}, \text{ då } a \text{ och } b \text{ intaga samma volym.}$$

$$\therefore b = \frac{a}{s_{bl15}}. \quad \text{Denna volym} = \frac{b}{s_{v15}} = \frac{a}{s_{bl15} \cdot s_{v15}}$$

100 cm³ blandning. Dess volym 100 cm³ och den innehåller p viktsprocent alkohol.

$$\therefore a = 100 \cdot s_{bl15} \cdot s_{v15}$$

$$\therefore y = a \cdot \frac{p}{100} = 100 \cdot s_{bl15}\, s_{v15} \cdot \frac{p}{100} = p \cdot s_{bl15} \cdot s_{v15}$$

$$\therefore y = p \cdot s_{bl15} \cdot s_{v15}$$

$$\text{Men volymprocent } x = p \cdot \frac{s_{bl15}}{s_{a15}} \therefore s_{bl15} = \frac{x}{p} \cdot s_{a15}$$

$$\therefore y = p \cdot \frac{x}{p} \cdot s_{a15} \cdot s_{v15}$$

$$\therefore y = x \cdot s_{a15} \cdot s_{v15}$$

Ur den första af dessa formler beräknades likaledes viktsvolymprocenttalen och ur uppritadt diagram erhölls fjärde kolumnens värden.

Tabellens användning.

Uppritar man diagram för etylalkohol efter liknande grunder, som ofvan blifvit angifna för de diagram, som ligga till grund för efterföljande tabell, skall man finna, att kurvorna skilja sig så, att etylalkoholens till att börja med (från 0 % räknadt) gå under metylalkoholens, men korsa dessa sednare vid en punkt svarande ungefär mot specifika vikten 0.927 eller 46 à 47 viktsprocent. Sedan fortgå etylalkoholens kurvor ofvanför metylalkoholens.

Häraf framgår att användning af etylalkoholtabellen för metylalkohol vid procenthalten mellan 10—42 och 50—100 ger felaktigt resultat. Differensen kan uppgå till öfver 2 %.

Digitized by Google

Tabellen är egentligen afsedd för rena blandningar af vatten och metylalkohol, men kan äfven användas för råsprit. I denna finnes utom metylalkohol äfven aceton, metylacetat och allylalkohol. Af dessa förhåller sig acetonen i det allra närmaste som metylalkohol. De två andra ha högre specifik vikt; metylacetat 0.94 och allylalkohol 0.85. Men då i synnerhet metylacetatets specifika vikt närmar sig vattens och de finnas närvarande i ringa mängd (2—4 %), så kunna de ej verka allt för störande. Specifik viktsbestämning af råspriten ger därför summan metylalkohol och aceton. Efter titrimetrisk bestämning af den sednare kan dess halt fråndragas.

Stockholm, Tekniska Högskolan.

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.7964	100.00	100.00	79.57
5	99.99	99.99	79.56
6	99.96	99.97	79.55
7	99.92	99.95	79.53
8	99.89	99.93	79.51
9	99.85	99.90	79.49
0.7970	99.82	99.88	79.47
1	99.78	99.86	79.45
2	99.75	99.84	79.43
3	99.71	99.82	79.41
4	99.68	99.79	79.39
5	99.64	99.77	79.37
6	99.61	99.75	79.36
7	99.57	99.73	79.34
8	99.54	99.70	79.32
9	99.50	99.68	79.30
0.7980	99.47	99.66	79.28
1	99.43	99.64	79.26
2	99.40	99.61	79.24
3	99.36	99.59	79.22
4	99.33	99.56	79.21
5	99.29	99.54	79.19
6	99.25	99.52	79.17
7	99.22	99.49	79.15
8	99.18	99.47	79.13
9	99.15	99.44	79.11
0.7990	99.11	99.42	79.10
1	99.07	99.40	79.08
2	99.04	99.37	79.06
3	99.00	99.35	79.04
4	98.97	99.32	79.02
5	98.93	99.30	79.00
6	98.89	99.28	78.98
7	98.86	99.25	78.97
8	98.82	99.23	78.95
9	98.79	99.20	78.93
0.8000	98.75	99.18	78.91

Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8000	98.75	99.18	78.91
1	98.71	99.16	78.89
2	98.68	99.13	78.87
3	98.64	99.11	78.85
4	98.61	99.09	78.83
5	98.57	99.06	78.82
6	98.53	99.04	78.80
7	98.50	99.02	78.78
8	98.46	98.99	78.76
9	98.43	98.97	78.74
0.8010	98.39	98.95	78.72
1	98.35	98.92	78.70
2	98.32	98.90	78.68
3	98.28	98.87	78.66
4	98.25	98.85	78.64
5	98.21	98.83	78.63
6	98.17	98.80	78.61
7	98.14	98.78	78.59
8	98.10	98.76	78.57
9	98.07	98.73	78.55
0.8020	98.03	98.71	78.53
1	97.99	98.69	78.51
2	97.96	98.66	78.49
3	97.92	98.64	78.48
4	97.87	98.62	78.46
5	97.85	98.59	78.44
6	97.81	98.57	78.42
7	97.78	98.55	78.40
8	97.74	98.52	78.39
9	97.71	98.50	78.37
0.8030	97.67	98.48	78.35
1	97.63	98.45	78.33
2	97.60	98.43	78.31
3	97.56	98.40	78.30
4	97.53	98.38	78.28
5	97.49	98.36	78.26
6	97.45	98.33	78.24
7	97.42	98.31	78.22
8	97.38	98.29	78.21
9	97.35	98.26	78.19
0.8040	97.31	98.24	78.17

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8040	97.31	98.24	78.17	0.8080	95.89	97.29	77.42
1	97.27	98.22	78.15	1	95.85	97.27	77.40
2	97.24	98.19	78.13	2	95.82	97.24	77.38
3	97.20	98.17	78.11	3	95.78	97.22	77.36
4	97.17	98.15	78.10	4	95.75	97.19	77.34
5	97.13	98.12	78.08	5	95.71	97.17	77.32
6	97.10	98.10	78.06	6	95.68	97.14	77.30
7	97.06	98.08	78.04	7	95.64	97.12	77.28
8	97.03	98.05	78.02	8	95.61	97.09	77.26
9	96.99	98.03	78.00	9	95.57	97.07	77.24
0.8050	96.96	98.01	77.99	0.8090	95.54	97.05	77.23
1	96.92	97.98	77.97	1	95.50	97.02	77.21
2	96.88	97.96	77.95	2	95.46	97.00	77.19
3	96.85	97.93	77.93	3	95.43	96.97	77.17
4	96.81	97.91	77.91	4	95.39	96.95	77.15
5	96.78	97.89	77.89	5	95.36	96.92	77.13
6	96.74	97.86	77.87	6	95.32	96.90	77.11
7	96.71	97.84	77.86	7	95.29	96.87	77.09
8	96.67	97.82	77.84	8	95.25	96.85	77.07
9	96.64	97.79	77.82	9	95.22	96.82	77.05
0.8060	96.60	97.77	77.80	0.8100	95.18	96.80	77.03
1	96.56	97.75	77.78	1	95.14	96.78	77.01
2	96.53	97.72	77.76	2	95.11	96.75	76.99
3	96.49	97.70	77.74	3	95.07	96.73	76.97
4	96.46	97.67	77.72	4	95.04	96.70	76.95
5	96.42	97.65	77.71	5	95.00	96.68	76.93
6	96.39	97.63	77.69	6	94.96	96.65	76.91
7	96.35	97.60	77.67	7	94.93	96.63	76.89
8	96.32	97.58	77.65	8	94.89	96.60	76.87
9	96.28	97.55	77.63	9	94.86	96.58	76.85
0.8070	96.25	97.53	77.61	0.8110	94.82	96.55	76.83
1	96.21	97.51	77.59	1	94.78	96.53	76.81
2	96.17	97.48	77.57	2	94.75	96.50	76.79
3	96.14	97.46	77.55	3	94.71	96.48	76.77
4	96.10	97.43	77.53	4	94.68	96.45	76.75
5	96.07	97.41	77.52	5	94.64	96.43	76.73
6	96.03	97.39	77.50	6	94.60	96.40	76.71
7	96.00	97.36	77.48	7	94.57	96.38	76.69
8	95.96	97.34	77.46	8	94.53	96.35	76.67
9	95.93	97.31	77.44	9	94.50	96.33	76.65
0.8080	95.89	97.29	77.42	0.8120	94.46	96.30	76.63

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}{}^{\circ}$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}{}^{\circ}$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8120	**94.46**	**96.30**	**76.63**	**0.8160**	**93.03**	**95.30**	**75.83**
1	94.42	96.28	76.61	1	92.99	95.27	75.81
2	94.39	96.25	76.59	2	92.96	95.25	75.79
3	94.35	96.23	76.57	3	92.92	95.22	75.77
4	94.32	96.20	76.55	4	92.89	95.20	75.75
5	94.28	96.18	76.53	5	92.85	95.17	75.73
6	94.24	96.15	76.51	6	92.82	95.15	75.71
7	94.21	96.13	76.49	7	92.78	95.12	75.69
8	94.17	96.10	76.47	8	92.75	95.10	75.67
9	94.14	96.08	76.45	9	92.71	95.07	75.65
0.8130	**94.10**	**96.05**	**76.43**	**0.8170**	**92.68**	**95.05**	**75.63**
1	94.06	96.03	76.41	1	92.64	95.02	75.61
2	94.03	96.00	76.39	2	92.60	94.99	75.59
3	93.99	95.98	76.37	3	92.57	94.97	75.57
4	93.96	95.95	76.35	4	92.53	94.94	75.55
5	93.92	95.93	76.33	5	92.50	94.92	75.53
6	93.88	95.90	76.31	6	92.46	94.89	75.51
7	93 85	95.88	76.29	7	92.43	94.87	75.49
8	93.81	95.85	76.27	8	92.39	94.84	75.47
9	93.78	95.83	76.25	9	92.36	94.82	75.45
0 8140	**93.74**	**95.80**	**76.23**	**0.8180**	**92.32**	**94.79**	**75.43**
1	93.70	95.78	76.21	1	92.28	94.76	75.41
2	93.67	95.75	76.19	2	92.25	94.74	75.39
3	93.63	95.73	76.17	3	92.21	94.71	75.37
4	93.60	95.70	76.15	4	92.18	94.69	75.35
5	93.56	95.68	76.13	5	92.14	94.66	75.33
6	93.53	95.65	76.11	6	92.10	94.64	75.31
7	93.49	95.63	76.09	7	92.07	94.61	75.29
8	93.46	95.60	76.07	8	92.03	94.59	75.27
9	93.42	95.58	76.05	9	92.00	94.56	75.25
0.8150	**93.39**	**95.55**	**76.03**	**0.8190**	**91.96**	**94.54**	**75.23**
1	93.35	95.53	76.01	1	91.92	94.51	75.20
2	93.31	95.50	75.99	2	91.89	94.48	75.18
3	93.28	95.48	75.97	3	91.85	94.46	75.16
4	93.24	95.45	75.95	4	91.82	94.43	75.14
5	93.21	95.43	75.93	5	91.78	94.41	75.12
6	93.17	95.40	75.91	6	91.74	94.38	75.10
7	93.14	95.38	75.89	7	91.71	94.36	75.08
8	93.10	95.35	75.87	8	91.67	94.33	75.06
9	93.07	95.33	75.85	9	91.64	94.31	75.04
0.8160	**93.03**	**95.30**	**75.83**	**0.8200**	**91.60**	**94.28**	**75.02**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8200	**91.60**	**94.28**	**75.02**	**0.8240**	**90.16**	**93.24**	**74.22**
1	91.56	94.25	75.00	1	90.12	93.21	74.20
2	91.53	94.23	74.98	2	90.09	93.19	74.18
3	91.49	94.20	74.96	3	90.05	93.16	74.16
4	91.46	94.18	74.94	4	90.01	93.13	74.14
5	91.42	94.15	74.92	5	89.98	93.11	74.12
6	91.38	94.12	74.90	6	89.94	93.08	74.09
7	91.35	94.10	74.88	7	89.90	93.05	74.07
8	91.31	94.07	74.86	8	89.87	93.03	74.05
9	91.28	94.05	74.84	9	89.83	93.00	74.03
0.8210	**91.24**	**94.02**	**74.82**	**0.8250**	**89.80**	**92.98**	**74.01**
1	91.20	93.99	74.80	1	89.76	92.95	73.99
2	91.17	93.97	74.78	2	89.72	92.92	73.97
3	91.13	93.94	74.76	3	89.69	92.90	73.95
4	91.10	93.92	74.74	4	89.65	92.87	73.92
5	91.06	93.89	74.72	5	89.61	92.84	73.91
6	91.02	93.86	74.70	6	89.58	92.82	73.88
7	90.99	93.84	74.68	7	89.54	92.79	73.86
8	90.95	93.81	74.66	8	89.50	92.76	73.84
9	90.92	93.79	74.64	9	89.47	92.74	73.82
0.8220	**90.88**	**93.76**	**74.62**	**0.8260**	**89.43**	**92.71**	**73.80**
1	90.84	93.73	74.60	1	89.39	92.68	73.78
2	90.81	93.71	74.58	2	89.36	92.66	73.76
3	90.77	93.68	74.56	3	89.32	92.63	73.74
4	90.74	93.66	74.54	4	89.28	92.60	73.71
5	90.70	93.63	74.52	5	89.25	92.58	73.69
6	90.66	93.60	74.50	6	89.21	92.55	73.67
7	90.63	93.58	74.48	7	89.17	92.52	73.65
8	90.59	93.55	74.46	8	89.14	92.50	73.63
9	90.56	93.53	74.44	9	89.10	92.47	73.61
0.8230	**90.52**	**93.50**	**74.42**	**0.8270**	**89.07**	**92.45**	[illegible]
1	90.48	93.47	74.40	1	89.03	92.42	73.56
2	90.45	93.45	74.38	2	88.99	92.39	73.54
3	90.41	93.42	74.36	3	88.96	92.37	73.52
4	90.38	93.40	74.34	4	88.92	92.34	73.50
5	90.34	93.37	74.32	5	88.88	92.31	73.48
6	90.30	93.34	74.30	6	88.85	92.29	73.46
7	90.27	93.32	74.28	7	88.81	92.26	73.43
8	90.23	93.29	74.26	8	88.77	92.23	73.41
9	90.20	93.27	74.24	9	88.74	92.21	73.39
0.8240	**90.16**	**93.24**	**74.22**	**0.8280**	**88.70**	**92.18**	[illegible]

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8280	**88.70**	**92.18**	**73.37**	**0.8320**	**87.24**	**91.10**	**72.50**
1	88.66	92.15	73.35	1	87.20	91.07	72.48
2	88.62	92.13	73.33	2	87.17	91.05	72.46
3	88.59	92.10	73.31	3	87.13	91.02	73.43
4	88.55	92.07	73.28	4	87.10	90.99	72.41
5	88.52	92.05	73.26	5	87.06	90.97	72.39
6	88.48	92.02	73.24	6	87.02	90.94	72.37
7	88.44	91.99	73.22	7	86.99	90.91	72.35
8	88.41	91.96	73.20	8	86.95	90.88	72.32
9	88.37	91.94	73.18	9	86.92	90.86	72.30
0.8290	**88.34**	**91.91**	**73.16**	**0.8330**	**86.88**	**90.83**	**72.28**
1	88.30	91.88	73.13	1	86.84	90.80	72.26
2	88.26	91.86	73.11	2	86.81	90.78	72.24
3	88.23	91.83	73.09	3	86.77	90.75	72.21
4	88.19	91.80	73.07	4	86.74	90.72	72.19
5	88.15	91.77	73.05	5	86.70	90.70	72.17
6	88.12	91.75	73.03	6	86.66	90.67	72.15
7	88.08	91.72	73.00	7	86.63	90.64	72.13
8	88.04	91.69	72.98	8	86.59	90.61	72.10
9	88.01	91.67	72.96	9	86.56	90.59	72.08
0.8300	**87.97**	**91.64**	**72.94**	**0.8340**	**86.52**	**90.56**	**72.06**
1	87.93	91.61	72.92	1	86.48	90.53	72.04
2	87.90	91.59	72.90	2	86.45	90.51	72.02
3	87.86	91.56	72.87	3.	86.41	90.48	72.00
4	87.82	91.53	72.85	4	86.37	90.45	71.98
5	87.79	91.51	72.83	5	86.34	90.42	71.96
6	87.75	91.48	72.81	6	86.30	90.40	71.93
7	87.71	91.45	72.79	7	86.26	90.37	71.91
8	87.68	91.42	72.76	8	86.23	90.34	71.89
9	87.64	91.40	72.74	9	86.19	90.31	71.87
0.8310	**87.61**	**91.37**	**72.72**	**0.8350**	**86.16**	**90.29**	**71.85**
1	87.57	91.34	72.70	1	86.12	90.26	71.83
2	87.53	91.32	72.68	2	86.08	90.23	71.81
3	87.50	91.29	72.65	3	86.05	90.20	71.79
4	87.46	91.26	72.63	4	86.01	90.18	71.77
5	87.42	91.24	72.61	5	85.97	90.15	71.75
6	87.39	91.21	72.59	6	85.94	90.12	71.72
7	87.35	91.18	72.57	7	85.90	90.09	71.70
8	87.31	91.15	72.54	8	85.86	90.07	71.68
9	87.28	91.13	72.52	9	85.83	90.04	71.66
0.8320	**87.24**	**91.10**	**72.50**	**0.8360**	**85.79**	**90.01**	**71.64**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}{}^{\circ}$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}{}^{\circ}$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8360	85.79	90.01	71.64	0.8400	84.29	88.88	70.75
1	85.75	89.99	72.62	1	84.25	88.85	70.73
2	85.72	89.96	71.60	2	84.21	88.82	70.70
3	85.68	89.93	71.58	3	84.18	88.79	70.68
4	85.64	89.90	71.55	4	84.14	88.76	70.66
5	85.60	89.87	71.53	5	84.10	88.73	70.63
6	85.57	89.85	71.51	6	84.06	88.70	70.61
7	85.53	89.82	71.49	7	84.02	88.67	70.59
8	85.49	89.79	71.47	8	83.99	88.64	70.56
9	85.45	89.76	71.45	9	83.95	88.61	70.54
0.8370	85.42	89.74	71.43	0.8410	83.91	88.58	70.52
1	85.38	89.71	71.40	1	83.87	88.55	70.49
2	85.34	89.68	71.38	2	83.83	88.52	70.47
3	85.30	89.65	71.36	3	83.80	88.49	70.44
4	85.27	89.63	71.34	4	83.76	88.46	70.42
5	85.23	89.60	71.32	5	83.72	88.43	70.40
6	85.19	89.57	71.30	6	83.68	88.40	70.37
7	85.15	89.54	71.27	7	83.64	88.37	70.35
8	85.12	89.52	71.25	8	83.61	88.34	70.33
9	85.08	89.49	71.23	9	83.57	88.31	70.30
0.8380	85.04	89.46	71.21	0.8420	83.53	88.28	70.28
1	85.00	89.43	71.19	1	83.49	88.25	70.26
2	84.97	89.40	71.16	2	83.45	88.22	70.23
3	84 93	89.37	71.14	3	83.42	88.19	70.21
4	84.89	89.34	71 12	4	83.38	88.16	70.18
5	84.85	89.32	71.10	5	83.34	88.13	70.16
6	84.82	89.29	71.07	6	83.30	88.10	70.14
7	84.78	89.26	71.05	7	83.26	88.07	70.11
8	84.74	89.23	71.03	8	83.23	88.04	70.09
9	84.70	89.20	71.00	9	83.19	88.01	70.06
0.8390	84.67	89.17	70.98	0.8430	83.15	87.99	70.04
1	84.63	89.14	70.96	1	83.11	87.96	70.02
2	84.59	89.11	70.93	2	83.07	87.93	69.99
3	84.55	89.08	70.91	3	83.04	87.90	69.97
4	84.52	89.05	70.89	4	83.00	87.87	69.94
5	84.48	89.03	70.87	5	82.96	87.84	69.92
6	84.44	89.00	70.84	6	82.92	87.81	69.90
7	84.40	88.97	70.82	7	82.88	87.78	69.87
8	84.37	88.94	70.80	8	82.85	87.75	69.85
9	84.33	88.91	70.77	9	82.81	87.72	69.82
0.8400	84.29	88.88	70.75	0.8440	82.77	87.69	69.80

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8440	**82.77**	**87.69**	**69.80**	**0.8480**	**81.25**	**86.49**	**68.83**
1	82.73	87.66	69.78	1	81.21	86.46	68.81
2	82.69	87.63	69.75	2	81.17	86.43	68.78
3	82.66	87.60	69.73	3	81.13	86.40	68.76
4	82.62	87.57	69.70	4	81.09	86.37	68.73
5	82.58	87.54	69.68	5	81.06	86.34	68.71
6	82.54	87.51	69.65	6	81.02	86.31	68.69
7	82.50	87.48	69.63	7	80.98	86.28	68.66
8	82.47	87.45	69.60	8	80.94	86.25	68.64
9	82.43	87.42	69.58	9	80.90	86.22	68.61
0.8450	**82.39**	**87.40**	**69.55**	**0.8490**	**80.86**	**86.19**	**68.59**
1	82.35	87.37	69.53	1	80.82	86.15	68.57
2	82.31	87.34	69.50	2	80.78	86.12	68.54
3	82.28	87.31	69.48	3	80.74	86.09	68.52
4	82.24	87.28	69.45	4	80.70	86.06	68.49
5	82.20	87.25	69.43	5	80.67	86.03	68.47
6	82.16	87.22	69.40	6	80.63	86.00	68.45
7	82.12	87.19	69.38	7	80.59	85.97	68.42
8	82.09	87.16	69.35	8	80.55	85.94	68.40
9	82.05	87.13	69.33	9	80.51	85.91	68.37
0.8460	**82.01**	**87.10**	**69.30**	**0.8500**	**80.47**	**85.88**	**68.35**
1	81.97	87.07	69.28	1	80.43	85.85	68.33
2	81.93	87.04	69.25	2	80.39	85.82	68.30
3	81.90	87.01	69.23	3	80.35	85.79	68.28
4	81.86	86.98	69.21	4	80.31	85.75	68.25
5	81.82	86.95	69.18	5	80.28	85.72	68.23
6	81.78	86.92	69.16	6	80.24	85.69	68.20
7	81.74	86.89	69.14	7	80.20	85.66	68.18
8	81.71	86.86	69.11	8	80.16	85.63	68.15
9	81.67	86.83	69.09	9	80.12	85.60	68.13
0.8470	**81.63**	**86.80**	**69.07**	**0.8510**	**80.08**	**85.57**	**68.10**
1	81.59	86.76	69.04	1	80.04	85.53	68.08
2	81.55	86.73	69.02	2	80.00	85.50	68.05
3	81.52	86.70	68.99	3	79.96	85.47	68.03
4	81.48	86.67	68.97	4	79.92	85.44	68.00
5	81.44	86.64	68.95	5	79.89	85.41	67.98
6	81.40	86.61	68.92	6	79.85	85.38	67.95
7	81.36	86.58	68.90	7	79.81	85.34	67.93
8	81.33	86.55	68.88	8	79.77	85.31	67.90
9	81.29	86.52	68.85	9	79.73	85.28	67.88
0.8480	**81.25**	**86.49**	**68.83**	**0.8520**	**79.69**	**85.25**	**67.85**

Digitized by Google

Spec. vikt 15/15°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt 15/15°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8520	79.69	85.25	67.85	0.8560	78.11	83.93	66.80
1	79.65	85.22	67.82	1	78.07	83.90	66.77
2	79.61	85.19	67.80	2	78.03	83.86	66.75
3	79.57	85.15	67.77	3	77.99	83.83	66.72
4	79.53	85.12	67.75	4	77.95	83.80	66.69
5	79.50	85.09	67.72	5	77.91	83.77	66.67
6	79.46	85.06	67.69	6	77.87	83.73	66.64
7	79.42	85.02	67.67	7	77.83	83.70	66.61
8	79.38	84.99	67.64	8	77.79	83.67	66.59
9	79.34	84.96	67.62	9	77.75	83.63	66.56
0.8530	79.30	84.93	67.59	0.8570	77.71	83.60	66.54
1	79.26	84.89	67.56	1	77.66	83.57	66.51
2	79.22	84.86	67.54	2	77.62	83.53	66.48
3	79.18	84.83	67.51	3	77.58	83.50	66.46
4	79.14	84.80	67.49	4	77.54	83.47	66.43
5	79.11	84.76	67.46	5	77.50	83.44	66.40
6	79.07	84.73	67.43	6	77.46	83.40	66.38
7	79.03	84.70	67.41	7	77.42	83.37	66.35
8	78.99	84.67	67.38	8	77.38	83.34	66.32
9	78.95	84.63	67.36	9	77.34	83.30	66.30
0.8540	78.91	84.60	67.33	0.8580	77.30	83.27	66.27
1	78.87	84.57	67.30	1	77.26	83.24	66.24
2	78.83	84.53	67.28	2	77.22	83.20	66.22
3	78.79	84.50	67.25	3	77.18	83.17	66.19
4	78.75	84.47	67.22	4	77.14	83.14	66.16
5	78.71	84.43	67.20	5	77.10	83.11	66.14
6	78.67	84.40	67.17	6	77.06	83.07	66.11
7	78.63	84.37	67.14	7	77.02	83.04	66.08
8	78.59	84.33	67.12	8	76.98	83.01	66.06
9	78.55	84.30	67.09	9	76.94	82.97	66.03
0.8550	78.51	84.27	67.07	0.8590	76.90	82.94	66.01
1	78.47	84.23	67.04	1	76.86	82.91	65.98
2	78.43	84.20	67.01	2	76.82	82.87	65.95
3	78.39	84.16	66.99	3	76.78	82.84	65.93
4	78.35	84.13	66.96	4	76.74	82.81	65.90
5	78.31	84.10	66.93	5	76.70	82.78	65.87
6	78.27	84.06	66.91	6	76.66	82.74	65.85
7	78.23	84.03	66.88	7	76.62	82.71	65.82
8	78.19	84.00	66.85	8	76.58	82.68	65.79
9	78.15	83.96	66.83	9	76.54	82.64	65.77
0.8560	78.11	83.93	66.80	0.8600	76.50	82.61	65.74

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}{}^{\circ}$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}{}^{\circ}$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8600	76.50	82.61	65.74	0.8640	74.89	81.24	64.64
1	76.46	82.58	65.71	1	74.85	81.21	64.61
2	76.42	82.54	65.69	2	74.81	81.17	64.58
3	76.38	82.51	65.66	3	74.77	81.14	64.56
4	76.34	82.47	65.63	4	74.73	81.10	64.53
5	76.30	82.44	65.60	5	74.69	81.07	64.50
6	76.26	82.41	65.58	6	74.65	81.03	64.47
7	76.22	82.37	65.55	7	74.61	81.00	64.44
8	76.18	82.34	65.52	8	74.57	80.96	64.42
9	76.14	82.30	65.49	9	74.53	80.93	64.39
0.8610	76.10	82.27	65.47	0.8650	74.49	80.89	64.36
1	76.06	82.24	65.44	1	74.45	80.86	64.33
2	76.02	82.20	65.41	2	74.41	80.82	64.30
3	75.98	82.17	65.38	3	74.37	80.79	64.28
4	75.94	82.13	65.36	4	74.33	80.75	64.25
5	75.90	82.10	65.33	5	74.29	80.72	64.22
6	75.86	82.07	65.30	6	74.25	80.68	64.19
7	75.82	82.03	65.27	7	74.21	80.65	64.16
8	75.78	82.00	65.25	8	74.17	80.61	64.14
9	75.74	81.96	65.22	9	74.13	80.58	64.11
0.8620	75.70	81.93	65.19	0.8660	74.09	80.54	64.08
1	75.66	81.90	65.16	1	74.05	80.51	64.05
2	76.62	81.86	65.14	2	74.01	80.47	64.02
3	75.58	81.83	65.11	3	73.97	80.44	63.99
4	75.54	81.79	65.08	4	73.93	80.40	63.96
5	75.50	81.76	65.05	5	73.89	80.37	63.94
6	75.46	81.72	65.03	6	73.85	80.33	63.91
7	75.42	81.69	65.00	7	73.81	80.30	63.88
8	75.38	81.65	64.97	8	73.77	80.26	63.85
9	75.34	81.62	64.94	9	73.73	80.23	63.82
0.8630	75.30	81.59	64.92	0.8670	73.69	80.19	63.79
1	75.25	81.55	64.89	1	73.65	80.16	63.76
2	75.21	81.52	64.86	2	73.61	80.12	63.73
3	75.17	81.48	64.83	3	73.57	80.09	63.70
4	75.13	81.45	64.81	4	73.53	80.05	63.67
5	75.09	81.41	64.78	5	73.49	80.02	63.65
6	75.05	81.38	64.75	6	73.45	79.98	63.62
7	75.01	81.34	64.72	7	73 41	79.95	63.59
8	74.97	81.31	64.70	8	73.37	79.91	63.56
9	74.93	81.27	64.67	9	73.33	79.88	63.53
0.8640	74.89	81.24	64.64	0.8680	73.29	79 84	63.50

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}{}^{\circ}$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}{}^{\circ}$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8680	**73.29**	**79.84**	**63.50**	**0.8720**	**71.65**	**78.41**	**62.37**
1	73.25	79.80	63.47	1	71.61	78.37	62.34
2	73.21	79.77	63.44	2	71.57	78.34	62.31
3	73.17	79.73	63.41	3	71.52	78.30	62.28
4	73.13	79.70	63.39	4	71.48	78.26	62.26
5	73.09	79.66	63.36	5	71.44	78.23	62.23
6	73.05	79.63	63.33	6	71.40	78.19	62.20
7	73.01	79.59	63.30	7	71.36	78.15	62.17
8	72.97	79.56	63.27	8	71.31	78.12	62.14
9	72.93	79.52	63.24	9	71.27	78.08	62.11
0.8690	**72.89**	**79.49**	**63.22**	**0.8730**	**71.23**	**78.05**	**62.09**
1	72.84	79.45	63.19	1	71.19	78.01	62.06
2	72.80	79.41	63.16	2	71.15	77.97	62.03
3	72.76	79.38	63.13	3	71.10	77.94	62.00
4	72.72	79.34	63.10	4	71.06	77.90	61.97
5	72.68	79.31	63.07	5	71.02	77.86	61.94
6	72.64	79.27	61.04	6	70.98	77.83	61.91
7	72.60	79.24	63.02	7	70.94	77.79	61.89
8	72.56	79.20	62.99	8	70.89	77.75	61.86
9	72.52	79.17	62.96	9	70.85	77.72	61.83
0.8700	**72.48**	**79.13**	**62.93**	**0.8740**	**70.81**	**77.68**	**61.80**
1	72.44	79.09	62.90	1	70.77	77.64	61.77
2	72.40	79.06	62.87	2	70.72	77.61	61.74
3	72.36	79.02	62.85	3	70.68	77.57	61.71
4	72.31	78.99	62.82	4	70.64	77.53	61.68
5	72.27	78.95	62.79	5	70.60	77.50	61.65
6	72.23	78.91	62.76	6	70.55	77.46	61.62
7	72.19	78.88	62.73	7	70.51	77.42	61.59
8	72.15	78.84	62.71	8	70.47	77.38	61.56
9	72.11	78.81	62.68	9	70.42	77.35	61.53
0.8710	**72.07**	**78.77**	**62.65**	**0.8750**	**70.38**	**77.31**	**61.51**
1	72.02	78.73	62.62	1	70.34	77.27	61.48
2	71.98	78.70	62.59	2	70.29	77.24	61.45
3	71.94	78.66	62.57	3	70.25	77.20	61.42
4	71.90	78.63	62.54	4	70.21	77.16	61.39
5	71.86	78.59	62.51	5	70.17	77.13	61.36
6	71.82	78.55	62.48	6	70.12	77.09	61.33
7	71.77	78.52	62.45	7	70.08	77.05	61.30
8	71.73	78.48	62.43	8	70.04	77.01	61.27
9	71.69	78.45	62.40	9	69.99	76 98	61.24
0.8720	**71.65**	**78.41**	**62.37**	**0.8760**	**69.95**	**76.94**	**61.21**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8760	69.95	76.94	61.21	0.8800	68.25	75.43	59.97
1	69.91	76.90	61.18	1	68.21	75.39	59.94
2	69.87	76.87	61.15	2	68.17	75.35	59.91
3	69.82	76.83	61.12	3	68.12	75.31	59.88
4	69.78	76.79	61.09	4	98.08	75.27	59.85
5	69.74	76.76	61.06	5	68.04	75.23	59.82
6	69.70	76.72	61.03	6	68.00	75.19	59.78
7	69.65	76.68	61.00	7	67.95	75.15	59.75
8	69.61	76.64	60.97	8	67.91	75 11	59.72
9	69.57	76.61	60.94	9	67.87	75.07	59.69
0.8770	69.53	76.57	60.91	0.8810	67.83	75.03	59.66
1	69.48	76.53	60.87	1	67.78	74.99	59.63
2	69.44	76.50	60.84	2	67.74	74.95	59.60
3	69.40	76.46	60.81	3	67.70	74.91	59.57
4	69.36	76.42	60.78	4	67.66	74.87	59 54
5	69.31	76.39	60.75	5	67.61	74.83	59.51
6	69.27	76.35	60.72	6	67.57	74.79	59.47
7	69.23	76.31	60.69	7	66.53	74.75	59.44
8	69.19	76.27	60.66	8	67.49	74.71	59.41
9	69.14	76.24	60.63	9	67.44	74.67	59.38
0.8780	69.10	76.20	60.60	0.8820	67.40	74.63	59.35
1	69.06	76.16	60.57	1	67.36	74.59	59.32
2	69.02	76.12	60.54	2	67.31	74.55	59 29
3	68.97	76.08	60.51	3	67.27	74.51	59.26
4	68.93	76.05	60.47	4	67.23	74.47	59.23
5	68.89	76.01	60.44	5	67.18	74.43	59.20
6	68.85	75.97	60.41	6	67.14	74.39	59.16
7	68.80	75.93	60.38	7	67.10	74.35	59.13
8	68.76	75.89	60.35	8	67.05	74.31	59.10
9	68.72	75.86	60.32	9	67.01	74.27	59.07
0.8790	68.68	75 82	60.29	0.8830	66.97	74.23	59.04
1	68.63	75.78	60.25	1	66.92	74.18	59.01
2	68.59	75.74	60.22	2	66.88	74.14	58.98
3	68 55	75.70	60.19	3	66.83	74.10	58.95
4	68 51	75.66	60.16	4	66.79	74.06	58.92
5	68.46	75.62	60.13	5	66.75	74.02	58.89
6	68.42	75.58	60.10	6	66.70	73.98	58.85
7	68.38	75.55	60.06	7	66.66	73.94	58.82
8	68.34	75.51	60.03	8	66.62	73.90	58.79
9	68.29	75.47	60.00	9	66.57	73.86	58.76
0.8800	68.25	75.43	59.97	0.8840	66 53	73.82	58.73

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8840	**66.53**	**73.82**	**58.73**	**0.8880**	**64.75**	**72.18**	**57.46**
1	66.49	73.78	58.70	1	64.71	72.14	57.43
2	66.44	73.74	58.67	2	64.66	72.10	57.39
3	66.40	73.70	58.64	3	64.62	72.05	57.36
4	66.35	73.66	58.60	4	64.57	72.01	57.33
5	66.31	73.62	58.57	5	64.53	71.97	57.29
6	66.27	73.57	58.54	6	64.48	71.93	57.26
7	66.22	73.53	58.51	7	64.44	71.89	57.23
8	66.18	73.49	58.48	8	64.39	71.84	57.19
9	66.13	73.45	58.45	9	64.35	71.80	57.16
0.8850	**66.09**	**73.41**	**58.42**	**0.8890**	**64.31**	**71.76**	**57.13**
1	66.05	73.37	58.38	1	64.26	71.72	57.09
2	66.00	73.33	58.35	2	64.22	71.68	57.06
3	65.96	73.29	58.32	3	64.17	71.63	57.02
4	65.91	73.25	58.29	4	64.13	71.59	56.99
5	65.87	73.21	58.26	5	64.08	71.55	56.96
6	65.83	73.16	58.23	6	64.04	71.51	56.92
7	65.78	73.12	58.19	7	63.99	71.47	56.89
8	65.74	73.08	58.16	8	63.95	71.42	56.86
9	65.69	73.04	58.13	9	63.90	71.38	56.82
0.8860	**65.65**	**73.00**	**58.10**	**0.8900**	**63.86**	**71.34**	**56.79**
1	65.61	72.96	58.07	1	63.82	71.30	56.76
2	65.56	72.92	58.04	2	63.77	71.26	56.72
3	65.52	72.88	58.00	3	63.73	71.21	56.69
4	65.47	72.84	57.97	4	63.68	71.17	56.65
5	65.43	72.80	57.94	5	63.64	71.13	56.62
6	65.38	72.75	57.91	6	63.60	71.09	56.59
7	65.34	72.71	57.88	7	63.55	71.04	56.55
8	65.29	72.67	57.84	8	63.51	71.00	56.52
9	65.25	72.63	57.81	9	63.46	70.96	56.48
0.8870	**65.20**	**72.59**	**57.78**	**0.8910**	**63.42**	**70.92**	**56.45**
1	65.16	72.55	57.75	1	63.38	70.87	56.42
2	65.11	72.51	57.72	2	63.33	70.83	56.38
3	65.07	72.47	57.68	3	63.29	70.79	56.35
4	65.02	72.43	57.65	4	63.24	70.75	56.31
5	64.98	72.39	57.62	5	63.20	70.70	56.28
6	64.93	72.34	57.59	6	63.16	70.66	56.25
7	64.89	72.30	57.56	7	63.11	70.62	56.21
8	64.84	72.26	57.52	8	63.07	70.58	56.18
9	64.80	72.22	57.49	9	63.02	70.53	56.14
0.8880	**64.75**	**72.18**	**57.46**	**0.8920**	**62.98**	**70.49**	**56.11**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.8920	62.98	70.49	56.11	0.8960	61.20	68.81	54.76
1	62.94	70.45	56.08	1	61.15	68.77	54.73
2	62.89	70.41	56.04	2	61.11	68.73	54.69
3	62.85	70.36	56.01	3	61.06	68.68	54.66
4	62.80	70.32	55.98	4	61.02	68.64	54.62
5	62.76	70.28	55.94	5	60.97	68.60	54.59
6	62.71	70.24	55.91	6	60.93	68.56	54.56
7	62.67	70.20	55.88	7	60.88	68.51	54.52
8	62.62	70.15	55.84	8	60.84	68.47	54.49
9	62.58	70.11	55.81	9	60.79	68.43	54.45
0.8930	62.54	70.07	55.78	0.8970	60.75	68.39	54.42
1	62.49	70.03	55.74	1	60.70	68.34	54.39
2	62.45	69.99	55.71	2	60.65	68.30	54.35
3	62.40	69.94	55.67	3	60.61	68.26	54.32
4	62.36	69.90	55.64	4	60.56	68.22	54.28
5	62.31	69.86	55.61	5	60.52	68.17	54.25
6	62.27	69.82	55.57	6	60.47	68.13	54.22
7	62.22	69.78	55.54	7	60.43	68.09	54.18
8	62.18	69.73	55.51	8	60.38	68.05	54.15
9	62.13	69.69	55.47	9	60.34	68.00	54.11
0.8940	62.09	69.65	55.44	0.8980	60.29	67.96	54.08
1	62.05	69.61	55.41	1	60.24	67.91	54.04
2	62.00	69.57	55.37	2	60.20	67.87	54.01
3	61.96	69.52	55.34	3	60.15	67.83	53.97
4	61.91	69.48	55.30	4	60.10	67.79	53.94
5	61.87	69.44	55.27	5	60.06	67.74	53.90
6	61.83	69.40	55.24	6	60.01	67.70	53.87
7	61.78	69.36	55.20	7	59.96	67.66	53.83
8	61.73	69.31	55.17	8	59.92	67.61	53.80
9	61.69	69.27	55.13	9	59.87	67.57	53.76
0.8950	61.65	69.23	55.10	0.8990	59.83	67.53	53.73
1	61.60	69.19	55.07	1	59.78	67.48	53.69
2	61.56	69.15	55.03	2	59.73	67.44	53.65
3	61.51	69.10	55.00	3	59.69	67.39	53.62
4	61.47	69.06	54.96	4	59.64	67.35	53.58
5	61.42	69.02	54.93	5	59.59	67.31	53.55
6	61.38	68.98	54.90	6	59.55	67.26	53.51
7	61.33	68.94	54.86	7	59.50	67.22	53.48
8	61.29	68.89	54.83	8	59.45	67.18	53.44
9	61.24	68.85	54.79	9	59.41	67.13	53.41
0.8960	61.20	68.81	54.76	0.9000	59.36	67.09	53.37

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9000	59.36	67.09	53.37	0.9040	57.49	65.29	51.93
1	59.31	67.05	53.33	1	57.44	65.25	51.89
2	59.27	67.00	53.30	2	57.39	65.20	51.86
3	59.22	66.96	53.26	3	57.35	65.15	51.82
4	59.17	66.91	53.23	4	57.30	65.11	51.78
5	59.13	66.87	53.19	5	57.25	65.06	51.75
6	59.08	66.82	53.15	6	57.20	65.01	51.71
7	59.03	66.78	53.12	7	57.15	64.96	51.67
8	58.99	66.73	53.08	8	57.11	64.92	51.64
9	58.94	66.69	53.05	9	57.06	64.87	51.60
0.9010	58.90	66.65	53.01	0.9050	57.01	64.82	51.57
1	58.85	66.60	52 97	1	56.96	64.78	51.53
2	58.80	66.56	52.94	2	56.91	64.73	51.49
3	58.76	66.51	52.90	3	56.87	64.68	51.46
4	58.71	66.47	52.87	4	56.82	64.63	51.42
5	58.66	66.42	52.83	5	56.77	64.59	51.38
6	58.62	66.38	52.79	6	56.72	64.54	51.35
7	58.57	66 33	52.76	7	56.67	64.49	51.31
8	58.52	66.29	52.72	8	56.63	64.44	51.27
9	58.48	66.24	52.69	9	56.58	64.40	51.24
0.9020	58.43	66.20	52.65	0.9060	56.53	64.35	51.20
1	58.38	66.15	52.61	1	56.48	64.30	56.16
2	58.34	66.11	52.58	2	56.44	64.26	51.13
3	58.29	66.06	52.54	3	56.39	64.21	51.09
4	58.24	66.02	52.51	4	56.34	64.16	51.05
5	58.20	65.97	52.47	5	56.29	64.12	51.02
6	58.15	65.93	52.43	6	56.25	64.07	50.98
7	58.10	65.88	52.40	7	56.20	64.02	50.94
8	58 05	65.84	52.36	8	56.15	63.97	50.90
9	58.01	65.79	52.33	9	56.10	63.93	50.87
0.9030	57.96	65.75	52.29	0.9070	56.06	63.88	50.83
1	57.91	65.70	52.25	1	56.01	63.83	50.79
2	57.87	65.65	52.22	2	55.96	63.79	50.76
3	57.82	65.61	52.18	3	55.91	63.74	50.72
4	57.77	65.56	52.15	4	55.87	63.69	50.68
5	57.73	65.52	52.11	5	55.82	63.65	50.65
6	57.68	65.47	52.07	6	55.77	63.60	50.61
7	57.63	65.43	52.04	7	55.72	63.55	50.57
8	57.58	65.38	52.00	8	55.68	63.50	50.53
9	57.54	65.34	51.97	9	55.63	63.46	50.50
0.9040	57.49	65.29	51.93	0.9080	55.58	63.41	50.46

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9080	**55.58**	**63.41**	**50.46**	**0.9120**	**53.72**	**61.51**	**48.97**
1	55.53	63 36	50.42	1	53.67	61.46	48.93
2	55.49	63.32	50.39	2	53.63	61.41	48.90
3	55.44	63.27	50.35	3	53.58	61.36	48.86
4	55.39	63.22	50.31	4	53.53	61.31	48.82
5	55.35	63.17	50.28	5	53.49	61.27	48.78
6	55.30	63.13	50.24	6	53.44	61.22	48.75
7	55.25	63.08	50.20	7	53.39	61.17	48.71
8	55.20	63.03	50.16	8	53.35	61.12	48.67
9	55.16	62.98	50.13	9	53.30	61.07	48.63
0.9090	**55.11**	**62.94**	**50.09**	**0.9130**	**53.25**	**61.02**	**48.60**
1	55.06	62.89	50.05	1	53.21	60.97	48.56
2	55.02	62.84	50.02	2	53.16	60.92	48.52
3	54.97	62.79	49.98	3	53.12	60.87	48.48
4	54.92	62.75	49.94	4	53.07	60.82	48.45
5	54.88	62.70	49.91	5	53.02	60.78	48.41
6	54.83	62.65	49.87	6	52.98	60.73	48.37
7	54.78	62.60	49.83	7	52.93	60.68	48.33
8	54.73	62.56	49.79	8	52.88	60.63	48.30
9	54.69	62.51	49.76	9	52.84	60.58	48.26
0.9100	**54.64**	**62.46**	**49.72**	**0.9140**	**52.79**	**60.53**	**48.22**
1	54.59	62.41	49.68	1	52.74	60.48	48.18
2	54.55	62.37	49.65	2	52.69	60.43	48.14
3	54.50	62.32	49.61	3	52.65	60.38	48.10
4	54.46	62.27	49.57	4	52.60	60.33	48.06
5	54.41	62.22	49.53	5	52.55	60.28	48.03
6	54.36	62.18	49.50	6	52.50	60.23	47.99
7	54.32	62.13	49.46	7	52.45	60.18	47.95
8	54.27	62.08	49.42	8	52.41	60.13	47.91
9	54.23	62.03	49.38	9	52.36	60.08	47.87
0.9110	**54.18**	**61.99**	**49.35**	**0.9150**	**52.31**	**60.04**	**47.83**
1	54.13	61.94	49.31	1	52.26	59.99	47.79
2	54.09	61.89	49.27	2	52.21	59.94	47.75
3	54.04	61.84	49.23	3	52.17	59.89	47.71
4	54.00	61.80	49.20	4	52.12	59.84	47.67
5	53.95	61.75	49.16	5	52.07	59.79	47.64
6	53.90	61.70	49.12	6	52.02	59.74	47.60
7	53.86	61.65	49.08	7	51.97	59.69	47.56
8	53.81	61.61	49.05	8	51.93	59.64	47.52
9	53.77	61.56	48.01	9	51.88	59.59	47.48
0.9120	**53.72**	**61.51**	**48.97**	**0.9160**	**51.83**	**59.54**	**47.44**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}{}^{\circ}$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}{}^{\circ}$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9160	51.83	59.54	47.44	0.9200	49.84	57.54	45.83
1	51.78	59.49	47.40	1	49.79	57.49	45.79
2	51.73	59.44	47.36	2	49.74	57.43	45.74
3	51.68	59.39	47.32	3	49.69	57.38	45.70
4	51.63	59.34	47.28	4	49.63	57.33	45.66
5	51.59	59.29	47.24	5	49.58	57.28	45.61
6	51.54	59.24	47.20	6	49.53	57.22	45.57
7	51.49	59.19	47.16	7	49.48	57.17	45.53
8	51.44	59.14	47.12	8	49.43	57.12	45.48
9	51.39	59.09	47.08	9	49.38	57.06	45.44
0.9170	51.34	59.05	47.04	0.9210	49.33	57.01	45.40
1	51.29	59.00	46.99	1	49.27	56.96	45.35
2	51.24	58.95	46.95	2	49.22	56.90	45.31
3	51.19	58.90	46.91	3	49.17	56.85	45.26
4	51.14	58.85	46.87	4	49.12	56.80	45.22
5	51.10	58.80	46.83	5	49.07	56.75	45.18
6	51.05	58.75	46.79	6	49.02	56.69	45.13
7	51.00	58.70	46.75	7	48.96	56.64	45.09
8	50.95	58.65	46.71	8	48.91	56.59	45.05
9	50.90	58.60	46.67	9	48.86	56.53	45.00
0.9180	50.85	58.55	46.63	0,9220	48.81	56.48	44.96
1	50.80	58 50	46.59	1	48.76	56.42	44.92
2	50.75	58.45	46.55	2	48.70	56.37	44.87
3	50.70	58.40	46.51	3	48.65	56.31	44.83
4	50.65	58.35	46.47	4	48.60	56.26	44.78
5	50.60	58.30	46.43	5	48.54	56.20	44.74
6	50.55	58.25	46.39	6	48.49	56.14	44.70
7	50.51	58.20	46.35	7	48.44	56.09	44.65
8	50.45	58.15	46.31	8	48.38	56.03	44.61
9	50.40	58.10	46.27	9	48.33	55.98	44.56
0.9190	50.35	58.05	46.23	0.9230	48.28	55.92	44.52
1	50.29	57.99	46.19	1	48.22	55.86	44.48
2	50.24	57.94	46.15	2	48.17	55 81	44.43
3	50.19	57.89	46.11	3	48.11	55.75	44.39
4	50.14	57.84	46.07	4	48.06	55.70	44.34
5	50.09	57.79	46.03	4	48.01	55.64	44.30
6	50.04	57.74	45.99	5	47.95	55.58	44.26
7	49.99	57.69	45.95	6	47.90	55.53	44.21
8	49.94	57.64	45.91	7	47.85	55.47	44.17
9	49.89	57.59	45.87	8	47.79	55.42	44.12
0.9200	49.84	57.54	45.83	0.9240	47.74	55.36	44.08

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9240	**47.74**	**55.36**	**44.08**	**0.9280**	**45.57**	**53.07**	**42.25**
1	47.69	55.30	44.04	1	45.52	53.01	42.20
2	47.63	55.25	43.99	2	45.46	52.96	42.16
3	47.58	55.19	43.95	3	45.41	52.90	42.11
4	47.52	55.13	43.90	4	45.35	55.84	42.06
5	47.47	55.08	43.86	5	45.30	52.78	42.01
6	47.42	55.02	43.81	6	45.25	52.73	41.97
7	47.36	54.96	43.77	7	45.19	52.67	41.92
8	47.31	54.90	43.72	8	45.14	52.61	41.87
9	47.25	54.85	43.68	9	45.08	52.55	41.82
0.9250	**47.20**	**54.79**	**43.63**	**0.9290**	**45.03**	**52.50**	**41.78**
1	47.15	54.73	43.59	1	44.98	52.44	41.73
2	47.09	54.68	43.54	2	44.92	52.38	41.68
3	47.04	54.62	43.50	3	44.87	52.32	41.63
4	46.98	54.56	43.45	4	44.81	52.27	41.59
5	46.93	54.51	43.41	5	44.76	52.21	41.54
6	46.88	53.45	43.36	6	44.71	52.15	41.49
7	46.82	54.39	43.32	7	44.65	52.09	41.44
8	46.77	54.33	43.27	8	44.60	52.04	41.40
9	46.71	54.28	43.23	9	44.54	51.98	41.35
0.9260	**46.66**	**54.22**	**43.18**	**0.9300**	**44.49**	**51.92**	**41.30**
1	46.61	54.16	43.13	1	44.44	51.86	41.26
2	46.55	54.11	43.09	2	44.38	51.81	41.21
3	46.50	54.05	43.04	3	44.33	51.75	41.17
4	46.44	53.99	42.99	4	44.28	51.69	41.12
5	46.39	53.93	42.95	5	44.22	51.63	41.08
6	46.33	53.88	42.90	6	44.17	51.58	41.03
7	46.28	53.82	42.85	7	44.12	51.52	40.99
8	46.22	53.76	42.81	8	44.06	51.46	40.94
9	46.17	53.70	42.76	9	44.01	51.40	40.90
0.9270	**46.12**	**53.65**	**42.72**	**0.9310**	**43.96**	**51.35**	**40.85**
1	46.06	53.59	42.67	1	43.90	51.29	40.81
2	46.01	53.53	42.62	2	43.85	51.23	40.76
3	45.95	53.47	42.58	3	43.79	51.17	40.72
4	45.90	53.42	42.53	4	43.74	51.12	40.67
5	45.84	53.36	42.48	5	43.69	51.06	40.63
6	45.79	53.30	42.44	6	43.63	51.00	40.58
7	45.73	53.24	42.39	7	43.58	50.94	40.54
8	45.68	53.19	42.34	8	43.53	50.89	40.49
9	45.62	53.13	42.30	9	43.47	50.83	40.45
0.9280	**45.57**	**53.07**	**42.25**	**0.9320**	**43.42**	**50.77**	**40.40**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9320	**43.42**	**50.77**	**40.40**	**9.9360**	**41.23**	**48.42**	**38.54**
1	43.37	50.71	40.35	1	41.17	48.36	38.49
2	43.31	50.65	40.31	2	41.12	48.30	38.45
3	43.26	50.59	40.26	3	41.06	48.24	38.40
4	43.20	50.54	40.22	4	41.01	48.18	38.35
5	43.15	50.48	40.17	5	40.95	48.12	38.31
6	43.10	50.42	40.13	6	40.90	48.06	38.26
7	43.04	50.36	40.08	7	40.84	48.00	38.21
8	42.99	50.30	40.04	8	40.79	47.94	38.17
9	42.93	50.24	39.99	9	40.73	47.88	38.12
0.9330	**42.88**	**50.19**	**39.95**	**0.9370**	**40.68**	**47.83**	**38.08**
1	42.83	50.13	39.90	1	40.62	47.77	38.03
2	42.77	50.07	39.85	2	40.56	47.71	37.98
3	42.72	50.01	39.81	3	40.51	47.65	37.94
4	42.66	49.95	39.76	4	40.45	47.59	37 89
5	42.61	49.89	39.72	5	40.40	47.53	37.84
6	42.56	49.83	39.67	6	40.34	47.47	37.80
7	42.50	49.78	39.63	7	40.29	47.41	37.75
8	42.45	49.72	39.58	8	40.23	47.35	37.70
9	42.39	49.66	39.54	9	40.18	47.29	37.66
0.9340	**42.34**	**49.60**	**39.49**	**0.9380**	**40.12**	**47.23**	**37.61**
1	42.28	49.54	39.44	1	40.06	47.17	37.56
2	42.23	49.48	39.40	2	40.01	47.10	37.51
3	42.17	49.42	39.35	3	39.95	47.04	37.46
4	42.12	49.36	39.30	4	39.90	46.97	37.41
5	42.06	49.31	39.25	5	39.84	46.91	37.36
6	42.01	49.25	39.21	6	39.78	46.84	37.31
7	41.95	49.19	39.16	7	39.73	46.78	37.26
8	41.90	49.13	39.11	8	39.67	46.71	37.21
9	41.84	49.07	39.06	9	39.62	46.65	37 16
0.9350	**41.79**	**49.01**	**39.02**	**0 9390**	**39.56**	**46.59**	**37.11**
1	41.73	48.95	38.97	1	39.50	46.52	37.06
2	41.67	48.89	38.92	2	39 45	46.46	37.01
3	41.62	48.83	38.87	3	39.39	46.39	36.96
4	41.56	48.77	38.83	4	39.34	46.33	36.91
5	41.51	48.72	38.78	5	39.28	46.26	36.86
6	41.45	48.66	38.73	6	39.22	46.20	36.81
7	41.40	48.60	38.68	7	39.17	46.13	36.76
8	41.34	48.54	38.64	8	39.11	46.07	36.71
9	41.29	48.48	38.59	9	39.06	46.00	36.66
0.9360	**41.23**	**48.42**	**38.54**	**0.9400**	**39.00**	**45.94**	**36.61**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9400	**39.00**	**45.94**	**36.61**	**0.9440**	**36.64**	**43.31**	**34.54**
1	38.94	45.87	36.56	1	36.58	43.24	34.49
2	38.88	45.81	36.51	2	36.52	43.18	34.43
3	38.83	45.74	36.45	3	36.46	43.11	34.38
4	38.77	45.68	36.40	4	36.40	43.05	34.33
5	38.71	45.61	36.35	5	36.34	42.98	34.28
6	38.65	45.54	36.30	6	36.27	42.92	34.22
7	38.59	45.48	36.24	7	36.21	42.85	34.17
8	38.54	45.41	36.19	8	36.15	42.79	34.12
9	38.48	45.35	36.14	9	36.09	42.72	34.06
0.9410	**38.42**	**45.28**	**36.09**	**0.9450**	**36.03**	**42.66**	**34.01**
1	38.36	45.21	36.03	1	35.97	42.59	33.96
2	38.30	45.15	35.98	2	35.91	42.52	33.90
3	38.25	45.08	35.93	3	35.85	42.46	33.85
4	38.19	45.02	35.88	4	35.79	42.39	33.80
5	38.13	44.95	35.82	5	35.73	42.33	33.75
6	38.07	44.88	35.77	6	35.66	42.26	33.69
7	38.01	44.82	35.72	7	35.60	42.20	33.64
8	37.96	44.75	35.67	8	35.54	42.13	33.59
9	37.90	44.69	35.61	9	35.48	42.07	33.53
0.9420	**37.84**	**44.62**	**35.56**	**0.9460**	**35.42**	**42.00**	**33.48**
1	37.78	44.55	35.51	1	35.36	41.94	33.43
2	37.72	44.49	35.46	2	35.30	41.87	33.37
3	37.66	44.42	35.41	3	35.24	41.81	33.32
4	37.60	44.36	35.36	4	35.18	41.74	33.26
5	37.54	44.29	35.31	5	35.12	41.68	33.21
6	37.48	44.23	35.25	6	35.05	41.61	33.15
7	37.42	44.16	35.20	7	34.99	41.55	33.10
8	37.36	44.10	35.15	8	34.93	41.48	33.04
9	37.30	44.03	35.10	9	34.87	41.42	32.99
0.9430	**37.24**	**43.97**	**35.05**	**0.9470**	**34.81**	**41.35**	**32.93**
1	37.18	43.90	35.00	1	34.75	41.29	32.88
2	37.12	43.83	34.95	2	34.69	41.22	32.82
3	37.06	43.77	34.90	3	34.63	41.16	32.77
4	37.00	43.70	34.85	4	34.57	41.09	32.71
5	36.94	43.64	34.80	5	34.51	41.03	32.66
6	36.88	43.57	34.74	6	34.44	40.96	32.60
7	36.82	43.51	34.69	7	34.38	40.90	32.55
8	36.76	43.44	34.64	8	34.32	40.83	32.49
9	36.70	43.38	34.59	9	34.26	40.77	32.44
0.9440	**36.64**	**43.31**	**34.54**	**0.9480**	**34.20**	**40.70**	**32.38**

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9480	**34.20**	**40.70**	**32.38**	**0.9520**	**31.69**	**37.96**	**30.19**
1	34.14	40.63	32.33	1	31.63	37.89	30.13
2	34.08	40.57	32.27	2	31.57	37.82	30.08
3	34.01	40.50	32.22	3	31.50	37.75	30.02
4	33.95	40.43	32.16	4	31.44	37.68	29.96
5	33.89	40.36	32.11	5	31.38	37.61	29.91
6	33.83	40.30	32.06	6	41.32	37.53	29.85
7	33.76	40.23	32.00	7	31.25	37.46	29.79
8	33.70	40.16	31.95	8	31.19	37.39	29.73
9	33.64	40.09	31.89	9	31.13	27.32	29.68
0.9490	**33.58**	**40.03**	**31.84**	**0.9530**	**31.07**	**37.25**	**29.62**
1	33.51	39.96	31.79	1	31.00	37.18	29.56
2	33.45	39.89	31.73	2	30.94	37.11	29.51
3	33.39	39.82	31.68	3	30.88	37.04	29.45
4	33.33	39.76	31.62	4	30.82	36.97	29.39
5	33.26	39.69	31.57	5	30.75	36.90	29.34
6	33.20	39.62	31.52	6	30.69	36.82	29.28
7	33.14	39.55	31.46	7	30.63	36.75	29.22
8	33.08	39.49	31.41	8	30.57	36.68	29.16
9	33.01	39.42	31.35	9	30.50	36.61	29.11
0.9500	**32.95**	**39.35**	**31.30**	**0.9540**	**30.44**	**36.54**	**29.05**
1	32.89	39.28	31.24	1	30.38	36.47	28.99
2	32.82	39.21	31.19	2	30.31	36.39	28.93
3	32.76	39.14	31.13	3	30.25	36.32	28.87
4	32.70	39.07	31.08	4	30.18	36.25	28.81
5	32.64	39.00	31.02	5	30.12	36.17	28.75
6	32.57	38.93	30.97	6	30.05	36.10	28.69
7	32.51	38.86	30.91	7	29.99	36.03	28.63
8	32.45	38.79	30.86	8	29.92	35.95	28.57
9	32.38	38.72	30.80	9	29.86	35.88	28.51
0.9510	**32.32**	**38.66**	**30.75**	**0.9550**	**29.79**	**35.81**	**28.45**
1	32.26	38.59	30.69	1	29.72	35.73	28.38
2	32.19	38.52	30.63	2	29.66	35.66	28.32
3	32.13	38.45	30.58	3	29.59	35.58	28.26
4	32.07	38.38	80.52	4	29.53	35.51	28.20
5	32.01	38.31	30.47	5	29.46	35.44	28.14
6	31.94	38.24	30.41	6	29.40	35.36	28.08
7	31.88	38.17	30.36	7	29.34	35.29	28.02
8	31.82	38.10	30.30	8	29.28	35.22	27.96
9	31.75	38.03	30.25	9	29.21	35.14	27.90
0.9520	**31.69**	**37.96**	**30.19**	**0.9560**	**29.15**	**35.07**	**27.84**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9560	**29.15**	**35.07**	**27 84**	**0.9600**	**26.44**	**31.82**	**25.34**
1	29.08	34 99	27 78	1	26.37	31.74	25.28
2	29.02	34.91	27.72	2	26.30	31.66	25.21
3	28.95	34.83	27.66	3	26.23	31.58	25.15
4	28.88	34.76	27.60	4	26.16	31.50	25.08
5	28.81	34.68	27.53	5	26.09	31.42	25.02
6	28.75	34.60	27.47	6	26.01	31.34	24.96
7	28.68	34.52	27.41	7	25.94	31.26	24.89
8	28.61	34.44	27.35	8	25.87	31.18	24.83
9	28.54	34.36	27.29	9	25.80	31.10	24.76
0.9570	**28.48**	**34.29**	**27.23**	**0.9610**	**25.73**	**31.02**	**24.70**
1	28.41	38.21	27.16	1	25.66	30.94	24.64
2	28.34	34.13	27.10	2	25.59	30.86	24.57
3	28.27	34.05	27.04	3	25.52	30.78	24.51
4	28.21	33.97	26.98	4	25.45	30.70	24.44
5	28.14	33.89	26.92	5	25.38	30.62	24.38
6	28.07	33.81	26.86	6	25.30	30.54	24.32
7	28.00	33.74	26.79	7	25.23	30.46	24.25
8	27.94	33.66	26.73	8	25.16	30.38	24.19
9	27.87	33.58	26.67	9	25.09	30.30	24.12
0.9580	**27.80**	**33.50**	**26.61**	**0.9620**	**25.02**	**30.22**	**24.06**
1	27.73	33.42	26.55	1	24.95	30.14	23.99
2	27.66	33.33	26.48	2	24.88	30.06	23.93
3	27.60	33.25	26.42	3	24.81	29.98	23.87
4	27.53	83.16	26.36	4	24.73	29.90	23.81
5	27.46	33.08	26.29	5	24.66	29.83	23.75
6	27.39	33.00	26.23	6	24.59	29.75	23.68
7	27.32	32.91	26.17	7	24.52	29.67	23.62
8	27.26	32.83	26.10	8	24.45	29.59	23.56
9	27.19	32.74	26.04	9	24.38	29.51	23.49
0.9590	**27.12**	**32.66**	**25.98**	**0.9630**	**24.31**	**29.43**	**23.43**
1	27.05	32.58	25.91	1	24.23	29.35	23.37
2	26.98	32.49	25.85	2	24.16	29.27	23.30
3	26.92	32.41	25.78	3	24.09	29.19	23.24
4	26.85	32.32	25.72	4	24.02	29.11	23.18
5	26.78	32.24	25.66	5	23.95	29.04	23.12
6	26.71	32.16	25.59	6	23.88	28.96	23.05
7	26.64	32.07	25.53	7	23.80	28.88	22.99
8	26.58	31.99	25.47	8	23.73	28.80	22.93
9	26.51	31.90	25.40	9	23.66	28.72	22.86
0.9600	**26.44**	**31.82**	**25.34**	**0.9640**	**23.59**	**28.64**	**22.80**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9640	**23.59**	**28.64**	**22.80**	**0.9680**	**20.79**	**25.34**	**20.16**
1	23.52	28.56	22.73	1	20.72	25.26	20.09
2	23.45	28.48	22.67	2	20.65	25 17	20.02
3	23.38	28.40	22.60	3	20.58	25.09	19.96
4	23.31	28.32	22.53	4	20.51	25.01	19.89
5	23.24	28.24	22.47	5	20.44	24.92	19.82
6	23.17	28.15	22.40	6	20.37	24.84	19.75
7	23.10	28.07	22 33	7	20.30	24.76	19.68
8	23.03	27.99	22.27	8	20.23	24.67	14.62
9	22.96	27.91	22.20	9	20.16	24.59	19.55
0.9650	**22.89**	**27.83**	**22.14**	**0.9690**	**20.09**	**24.51**	**19.48**
1	22.82	27.75	22.07	1	20.01	24.42	19.41
2	22.75	27.67	22.00	2	19.94	24.34	19.34
3	22.68	27.59	21.94	3	19.87	24.25	19.28
4	22.61	27.51	21.87	4	19.80	24.17	19.21
5	22.54	27.43	21.80	5	19.73	24.09	19.14
6	22.47	27.34	21.74	6	19.66	24.00	19.07
7	22.40	27.26	21.67	7	19.59	23.92	19 00
8	22.33	27.18	21.60	8	19.52	23.84	18.94
9	22.26	27.10	21.54	9	19.45	23.75	18.87
0.9660	**22.19**	**27.02**	**21.47**	**0.9700**	**19.38**	**23.67**	**18.80**
1	22.12	26.94	21.40	1	19.31	23.58	18.73
2	22.05	26.85	21.34	2	19.24	23.50	18.67
3	21.98	26.77	21.27	3	19.17	23.41	18.60
4	21.91	26.68	21.21	4	19.10	23.33	18.54
5	21.84	26.60	21.14	5	19.03	23.24	18.47
6	21.77	26.52	21.08	6	18.96	23.16	18.40
7	21.70	26.43	21.01	7	18.89	23.07	18.34
8	21.63	26.35	20.95	8	18.82	22.99	18.27
9	21.56	26.26	20.88	9	18.75	22.90	18.21
0.9670	**21.49**	**26.18**	**20.81**	**0.9710**	**18.68**	**22.82**	**18.14**
1	21.42	26.10	20 75	1	18.61	22.73	18.07
2	21.35	26.01	20.68	2	18.54	22.64	18.01
3	21.28	25.93	20.62	3	18.47	22.56	17.94
4	21.21	25.84	20.55	4	38.40	22.47	17.88
5	21.14	25.76	20.49	5	18.33	22.39	17.81
6	21.07	25.68	20.42	6	18.26	22.30	17.74
7	21.00	25.59	20.36	7	18.19	22.22	17.68
8	20.93	25.51	20.29	8	18.12	22.13	17.61
9	20.86	25.42	20.23	9	18.05	22.05	17.55
0.9680	**20.79**	**25.34**	**20.16**	**0.9720**	**17.98**	**21.96**	**17.48**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9720	**17.98**	**21.96**	**17.48**	**0.9760**	**15.12**	**18.58**	**14.75**
1	17.91	21.88	17.41	1	15.05	18.44	14.68
2	17.84	21.79	17.35	2	14.98	18.36	14.62
3	17.77	21 71	17.28	3	14.90	18.27	14.55
4	17.70	21.62	17.21	4	14.83	18.19	14.48
5	17.63	21.54	17.14	5	14.76	18.10	14.42
6	17.56	21.45	17.08	6	14.69	18.02	14.35
7	17.49	21.37	17.01	6	14.61	17.93	14 28
8	17.42	21.28	16.94	8	14.54	17.85	14.21
9	17.35	21.20	16.87	9	14.47	17.76	14.15
0.9730	**17.28**	**21.11**	**16.81**	**0.9770**	**14 40**	**17.68**	**14.08**
1	17.21	21.03	16.74	1	14.32	17.59	14.01
2	17.14	20 94	16.67	2	14.25	17.50	13.95
3	17.07	20.86	16.60	3	14.18	17.42	13.88
4	17.00	20.77	16.54	4	14.11	17.33	13.81
5	16.93	20.69	16.47	5	14.03	17.25	13.75
6	16.86	20.60	16.40	6	13.96	17.16	13.68
7	16.79	20.52	16.33	7	13.89	17.08	13.61
8	16.72	20.43	16.27	8	13.82	16.99	13.54
9	16.65	20.35	16.20	9	13.74	16.91	13.48
0.9740	**16.58**	**20.26**	**16.13**	**0.9780**	**13.67**	**16.82**	**13.41**
1	16.51	20.17	16.06	1	13 60	16.74	13.34
2	16.43	20.09	15.99	2	13.53	16.65	13.28
3	16.36	20.00	15.92	3	13.46	16.57	13.21
4	16.29	19.91	15.85	4	13.39	16.48	13.14
5,	16.22	19.83	15.79	5	13.32	16.40	13.08
6	16.14	19.74	15.72	6	13.25	16.31	13.01
7	16.07	19.65	15.65	7	13.18	16.23	12.94
8	16.00	19.56	15.58	8	13.11	16.14	12.88
9	15.92	19.48	15.51	9	13.04	16.06	12.81
0.9750	**15.85**	**19.40**	**15.44**	**0.9790**	**12.97**	**15.97**	**12.75**
1	15 78	19.31	15.37	1	12.90	15.89	12.68
2	15.70	19.22	15.30	2	12 83	15.80	12.61
3	15.63	19.14	15.23	3	12 76	15.72	12.55
4	15.56	19.05	15.16	4	12.69	15.63	12.48
5	15.49	18.96	15.10	5	12.62	15.55	12.41
6	15.41	18.88	15.03	6	12.55	15.46	12.35
7	15.34	18.79	14 96	7	12.48	15.38	12.28
8	15.27	18.70	14.89	8	12.41	15.29	12.21
9	15.19	18.62	14.82	9	12.34	15.21	12.15
0.9760	**15.12**	**18.58**	**14.75**	**0.9800**	**12.27**	**15.12**	**12.08**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}°$	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9800	**12.27**	**15.12**	**12.08**	**0.9840**	**9.58**	**11.82**	**9.38**
1	12.20	15.04	12.01	1	9.52	11.74	9.32
2	12.14	14.95	11.95	2	9.45	11.66	9.26
3	12.07	14.87	11.88	3	9 39	11.58	9.20
4	12.00	14.78	11.81	4	9.32	11.50	9.14
5	11.94	14.70	11.74	5	9.26	11.42	9.08
6	11.87	14.62	11.68	6	9.19	11.34	9.01
7	11.80	14.53	11.61	7	9.13	11.26	8.95
8	11.74	14.45	11.54	8	9.06	11.18	8.89
9	11.67	12.36	11.47	9	9.00	11.10	8.83
0.9810	**11.61**	**14.28**	**11.41**	**0.9850**	**8.94**	**11.03**	**8.77**
1	11.54	14.20	11.34	1	8.87	10.95	8.71
2	11.47	14.11	11.27	2	8.81	10.87	8.65
3	11.41	14.03	11.20	3	8.74	10.79	8.59
4	11.34	13.94	11.14	4	8.68	10.71	8.53
5	11.27	13.86	11.07	5	8.61	10.63	8.47
6	11.21	13.78	11.00	6	8.55	10.55	8.40
7	11.14	13.69	10.93	7	8.48	10.47	8.34
8	11.07	13.61	10.87	8	8.42	10.39	8.28
9	11.01	13.52	10.80	9	8.35	10.31	8.22
0.9820	**10.94**	**13.44**	**10.73**	**0.9860**	**8.29**	**10.23**	**8.16**
1	10.87	13.36	10.66	1	8.23	10.15	8.10
2	10.80	13.28	10.60	2	8.16	10.07	8.03
3	10.74	13.20	10.53	3	8 10	10.00	7.97
4	10.67	13.12	10.46	4	8.03	9.92	7.90
5	10.60	13.04	10.39	5	7.97	9.84	7.84
6	10.53	12.95	10.33	6	7.90	9.76	7.77
7	10.46	12.87	10.26	7	7.84	9.68	7.71
8	10.40	12.79	10.19	8	7.77	9.61	7.64
9	10.33	12.71	10.12	9	7.71	9.53	7.58
0.9830	**10.26**	**12.63**	**10.06**	**0.9870**	**7.64**	**9.45**	**7.52**
1	10.19	12.55	9.99	1	7.58	9.37	7.45
2	10.12	12.47	9.92	2	7.51	9.29	7.39
3	10.06	12.39	9.85	3	7.45	9.22	7.32
4	9.99	12.31	9.79	4	6.38	9.14	7.26
5	9.92	12.23	9.72	5	7.32	9.06	7.19
6	9.85	12.14	9.65	6	7.25	8.98	7.13
7	9.78	12.06	9.58	7	7.19	8.90	7.06
8	9.72	11.98	9.52	8	7.12	8.83	7.00
9	9.65	11.90	9.45	9	7.06	8.75	6.93
0.9840	**9.58**	**11.82**	**9.38**	**0.9880**	**6.99**	**8.67**	**6.87**

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9880	6.99	8.67	6.87	0.9920	4.47	5.67	4.41
1	6.93	8.59	6.81	1	4.41	5.60	4.35
2	6.86	8.52	6.75	2	4.35	5.52	4.29
3	6.80	8.44	6.68	3	4.29	5.45	4.23
4	6.74	8.36	6.62	4	4.24	5.38	4.17
5	6.67	8.29	6.56	5	4.18	5.30	4.11
6	6.61	8.21	6.50	6	4.12	5.23	4.05
7	6.55	8.13	6.43	7	4.06	5.16	3.99
8	6.48	8.05	6.37	8	4.00	5.08	3.93
9	6.42	7.98	6.31	9	3.94	5.01	3.87
0.9890	6.36	7.90	6.25	0.9930	3.89	4.94	3.82
1	6.29	7.82	6.18	1	3.83	4.86	3.76
2	6.23	7.75	6.12	2	3.77	4.79	3.70
3	6.16	7.67	6.06	3	3.71	4.71	3.64
4	6.10	7.59	6.00	4	3.65	4.64	3.58
5	6.04	7.52	5.93	5	3.59	4.57	3.52
6	5 97	7.44	5.87	6	3.53	4.49	3.46
7	5.91	7.36	5.81	7	3.48	4.42	3.40
8	5.85	7.28	5,75	8	3.42	4.35	3.34
9	5.78	7.21	5.68	9	3.36	4.27	3.28
0.9900	5.72	7.13	5.62	0.9940	3.30	4.20	3.22
1	5.66	7.06	5.56	1	3.24	4.13	3.16
2	5.60	6.98	5 50	2	3.18	4.06	3.11
3	5.53	6.91	5.44	3	3.13	3.98	3.05
4	5.47	6.84	5.38	4	3.07	3.91	2.99
5	5.41	6.77	5.32	5	3.01	3.84	2.94
6	5.35	6.69	5.26	6	2.95	3.77	2.88
7	5.28	6.62	5.20	7	2.89	3.70	2.82
8	5.22	6.55	5.14	8	2.84	3.62	2.77
9	5.16	6.47	5.08	9	2.78	3.55	2.71
0 9910	5.10	6.40	5.02	0.9950	2.72	3.48	2.66
1	5.03	6.33	4.95	1	2.66	3.41	2.60
2	4.97	6.25	4.89	2	2.60	3.34	2.54
3	4.91	6.18	4.83	3	2.55	3.26	2.49
4	4.85	6.11	4.77	4	2.49	3.19	2.43
5	4.78	6.04	4.71	5	2.43	3.12	2.37
6	4.72	5.96	4.65	6	2.37	3.05	2.32
7	4.66	5.89	4.59	7	2.31	2.98	2.26
8	4.60	5.82	4.53	8	2.26	2.90	2.20
9	4.53	5.74	4.47	9	2.20	2.83	2.15
0.9920	4 47	5.67	4.41	0.9960	2.14	2.76	2.09

Digitized by Google

Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %	Spec. vikt $^{15}/_{15}$°	Vikt %	Vol. %	Viktvol. %
0.9960	2.14	2.76	2.09	0.9980	1.10	1.33	1.00
1	2.09	2.69	2.04	1	1.05	1.26	0.95
2	2.04	2.62	1.98	2	0.99	1.20	0.90
3	1.98	2.55	1.93	3	0.94	1.13	0.85
4	1.93	2.47	1.87	4	0.88	1.06	0.80
5	1.88	2.40	1.82	5	0.83	1.00	0.75
6	1.83	2.33	1.76	6	0.77	0.93	0.70
7	1.78	2.26	1.71	7	0.72	0.86	0.65
8	1.72	2.19	1.65	8	0.66	0.80	0.60
9	1.67	2.12	1.60	9	0.61	0.73	0.55
0.9970	1.62	2.05	1.55	0.9900	0.55	0.67	0.50
1	1.57	1.97	1.49	1	0.50	0.60	0.45
2	1.52	1.90	1.44	2	0.44	0.53	0.40
3	1.46	1.83	1.38	3	0.39	0.47	0.35
5	1.41	1.76	1.33	4	0.33	0.40	0.30
5	1.36	1.69	1.27	5	0.28	0.33	0.25
6	1.31	1.62	1.22	6	0.22	0.27	0.20
7	1.26	1.54	1.16	7	0.17	0.20	0.15
8	1.20	1.47	1.11	8	0.11	0.13	0.10
9	1.15	1.40	1.05	9	0.06	0.07	0.05
0.9980	1.10	1.33	1.00	1.0000	0.00	0.00	0.00

Tryckt den 14 december 1906.

Uppsala 1906. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 28.

Die Kriterien der Pseudosäuren.

Von

HARALD LUNDÉN.

Mitgeteilt am 10. Oktober 1906 durch S. ARRHENIUS.

In einer Abhandlung über amphotere Elektrolyte[1] hatte ich einige Kriterien, die Herr HANTZSCH für Pseudosäuren gegeben hat, einer Kritik unterzogen. Herr HANTZSCH hat jetzt in der Zeitschrift f. phys. Chemie[2] seine Kriterien verteidigt, und er behauptet, dass meine Einwände unrichtig sind. Im Anschluss an einige Messungen an Isonitrosoaceton und Isonitrosomethylpyrazolon will ich hierauf folgendes antworten.

Die abnorme Hydrolyse. Herr HANTZSCH meint, dass »es hierbei sich nicht um Hypothesen und Erklärungen sondern um Tatsachen und Beobachtungen handelt». Aber ein Zweck der von HANTZSCH aufgestellten Theorie für Pseudosäuren war die Nichtübereinstimmung zwischen Hydrolyse und Leitfähigkeitsmessungen zu erklären, denn der Zweck jeder Theorie ist ja, die Tatsachen, wegen welcher die Theorie aufgestellt ist, aus derselben herzuleiten. Es handelt sich also gerade um »Erklärungen und Hypothesen». Aber die Theorie der Pseudosäuren kann die erwähnte Anomalie nicht erklären; auch wenn man auf Grund anderer Tatsachen annimmt, dass

[1] Zeitschrift f. phys. Chemie *54*, 532 (1906). Arkiv f. Kemi Bd 2. N:o 11.
[2] Zeitschrift f. phys. Chemie *56*, 57 (1906).

Digitized by Google

die Verbindung eine Pseudosäure ist, bleibt doch die abnorme Hydrolyse ebenso abnorm als zuvor. Ich kann also nicht einsehen, dass man aus der Existenz einer abnormen Hydrolyse schliessen kann, dass eine Pseudosäure vorliegt.

Noch mehr: Herr HANTZSCH hat in vielen Fällen die abnorme Hydrolyse nur auf Grund folgender zwei qualitativen Methoden behauptet. 1. Wenn ein Natriumsalz neutral reagiert, muss die Hydrolyse geringer sein als die des Natriumacetats. 2. Wenn die Wasserstoffverbindung neutral reagiert muss die Dissociationskonstante geringer sein als die des Phenols, denn diese Säure reagiert bei denselben Verdünnungen deutlich sauer. Herr HANTZSCH verteidigt seine erste Methode nur dadurch, dass er sagt, dass die Leitfähigkeit der erwähnten Verbindungen eine weit grössere Hydrolyse anzeigte, als die des Natriumacetats, aber er sagt nichts über die Grösse des Versuchsfehlers. Dass Versuchsfehler, die für diese Zwecke verhängsnissvoll sein können, leicht vorkommen, zeigen folgende Angaben. HOFFMANN und LANGBECK haben bei Titrationsversuche[1] mit Benzoësäure einen Fehler von 0,31 % beobachtet. Diese Verfasser haben zu abgewogenen Mengen der Säuren NaOH- oder KOH-lösungen zugesetzt, also dasselbe Verfahren wie HANTZSCH angewandt, und sie sehen die Abweichungen als Versuchsfehler an. Bei Chinonoxim, das HANTZSCH[2] auf Grund dieser Methode als Pseudosäure ansieht, habe ich gezeigt,[3] dass ein Fehler von 0,3 % genügt, um das Ausbleiben der alkalischen Reaktion zu erklären. Diese Methode ist also sehr unzuverlässig.

Auf Grund der zweiten Methode hatte HANTZSCH[4] behauptet, das Phenol eine stärkere Säure als Isonitrosoaceton sei, und da Hydrolysebestimmungen das entgegengesetzte Resultat ergeben, sollte hier abnorme Hydrolyse vorliegen. Bei der Besprechung der Oximidoketone sagt HANTZSCH, dass die Verhältnisse hier am durchsichtigsten sind. Ich habe des-

[1] Zeitschr. f. phys. Chemie *51*, 394 (1905).

[2] HANTZSCH hat hier auch die Ammoniakmethode und das Kriterium der Alkoholleitfähigkeit benutzt, aber diese sagen ja nichts über etwaige abnorme Hydrolyse aus.

[3] Zeitschrift f. phys. Chemie *54*, 558 (1906). Arkiv f. Kemi. Bd 2. N:o 11. Seite 31.

[4] Ber. d. d. chem. Ges. *32*, 3101 (1899).

Digitized by Google

halb einige Messungen an Isonitrosoaceton angestellt. Der Schmelzpunkt des Präparats war 66°, also derselbe, den MÜLLER und BAUER[1] beobachtet haben.

Bestimmung der Dissociationskonstante des Isonitrosoacetons als Säure.

Durch Saponifikation von Äthylacetat habe ich die Hydrolyse des Baryumsalzes bestimmt. Ich benutze hier dieselben Bezeichnungen, die ich früher[2] angewandt habe.

$Ba(OH)_2$. Äquiv. norm. 0,04539.
Temp. 24°,98. s = 0,00076.

Zeit	a—z	$t_1 = 0$	$t_1 = 1,33$	$t_1 = 3,58$	
0	0,03073				
1,33	2420				
3,58	1818	6,49	6,31		
7,83	1236	6,45	6,38	6,42	Mittel. C = 6,41

Baryumsalz.[3] Äquiv. norm. = 0,04539.
Temp. 24°,98. s = 0,00076.

Zeit	a—z	$t_1 = 0$	$t_1 = 407$	
0	0,04354			
407	3965			Mittel $C . \frac{Kw}{k_s} = 188 . 10^{5}$
1778	3543	$1,79 . 10^{5}$		
4398	3087	1,94	1,92	$C = 6,41$. Also $\frac{Kw}{k_s} = 3,41 . 10^{5}$

Die Dissociationskonstante als Säure ist also $k_s = 3,8 . 10^{9}$ bei 25°. Eine bestimmung des elektrischen Leitvermögens $\varkappa$ bei 25° gab als Resultat $\varkappa = 5,6 . 10^{6}$ bei der Konzentration 0,0463 — normal.[4] Das molekulare Leitvermögen ist also $\Lambda = 0,12$. Wenn man Λ_∞ zu 384 annimmt, bekommt man

[1] Journ. de Chimie phys. *1*, 194 (1903). Das Präparat war mir von Herrn Prof. EULER zur Verfügung gestellt.

[2] Zeitschrift f. phys. Chemie *54*, 550 (1906). Arkiv f. Kemi. Bd 2. N:o 11. Seite 22.

[3] Die Lösung war schwach gelblich gefärbt.

[4] Die Leitfähigkeit des Wassers war bei 25° $1,3 . 10^{6}$. Sie wurde nicht abgezogen. Wenn man dies tut, bekommt man $\Lambda = 0,093$ und $k_s = 2,7 . 10^{9}$.

Digitized by Google

$k_s = 4{,}6 \,.\, 10^{-9}$. Dass die Übereinstimmung so vollständig ist, beruht, weil die methodischen Fehler gross sind, auf Zufall, aber sie zeigt, dass hier keine abnorme Hydrolyse vorkommt.

Untersuchung der etwaigen Dissociation als Base.

Die Versuchsmethode war die gewöhnliche: Bestimmung des Hydrolysegrades des Chlorids durch Katalyse von Äthylacetat. Die Bezeichnungen sind dieselben, die ich vorher benutzt habe.

0,0979 — norm. HCl					0,0979 — norm. $CH_3COCHNOH.HCl$				
Zeit	ccm.	Reaktionskonstanten			Zeit	ccm.	Reaktionskonstanten		
0	10,19				0	10,36			
35	10,71				35	10,90			
335	14,02	30,96	30,34		334	14,06	28,13	27,24	
1376	21,41	30,73	30,59	30,66	1378	21,70	28,58	28,39	28,73
1411	21,66	31,12	30,99	31,17	1413	21,79	28,24	28,05	28,27
∞	28,22	Mittel 30,8			∞	29,38	Mittel 28,3		

Also ist die Dissociationskonstanfe als Base $k_b = 1 \,.\, 10^{14}$. oder da die Reaktionsgeschwindigkeit für HCl wahrscheinlich ein wenig zu hoch ausgefallen ist, $k_b < 1 \,.\, 10^{-14}$.

Ich habe weiter die Reaktion von Isonitrosoacetonlösungen gegen Lackmus untersucht. Das Lackmus hatte ich durch Fällung mit Alkohol gereinigt. Das angewandte Wasser war von Kohlensäure befreit. Die Lösungen reagieren deutlich sauer. Ich habe 0,163 — normale Lösungen von Phenol und frisch aus Benzol umkristallisiertem Isonitrosoaceton verglichen. Zu zwei cm^3 jeder Lösung wurde ung. 0,05 cm^3 Lackmuslösung zugesetzt. In Übereinstimmung mit der Dissociationskonstanten zeigte sich auch, dass die Isonitrosoacetonlösung ein wenig mehr rot wurde. Die Indikatorfärbung liefert also keinen Anhaltspunkt dafür, das Isonitrosoaceton als Pseudosäure anzusehen. Die Behauptung, dass anomale Hydrolyse vorliegt, beruht auf einem Versuchsfehler Herrn HANTSZCH's. Aber die Salzlösungen sind gelb, die Säurelösungen farblos, und dies sollte nach dem *Farbenkriterium* von HANTZSCH eine Konstitutionsverschiedenheit zwischen Wasserstoffverbindung

Digitized by Google

(undissociirte Form) und Salz anzeigen. Aber auf diesen Umstand allein dürften sich keine Konstitutionsbeweise gründen lassen. HANTZSCH hat ja bei den Nitrophenolen andere Tatsachen benutzt um etwas Sicheres über die Konstitution sagen zu können. MULLER und BAUER,[1] welche einige Oximketone (auch Isonitrosoaceton) für Pseudosäuren ansehen, haben ein ziemlich grosses Zahlenmaterial von optischen Konstanten angewandt. Das Farbenkriterium von HANTZSCH ist also nicht ausreichend um eine Konstitutionsveränderung zu beweisen. Jedenfalls ist die von HANTZSCH behauptete abnorme Hydrolyse der Oximketone bei Isonitrosoaceton und Isonitrosomethylpyrazolon (Siehe S. 10) als unrichtig erwiesen, und da er bei den anderen ähnliche Methoden angewandt hat, auch bei diesen mindestens zweifelhaft.

Der abnorm grosse Temperaturkoëfficient des elektrischen Leitvermögens. In der letzten Arbeit bestreitet HANTZSCH meine Angabe,[2] dass HANTZSCH die Kakodylsäure zu den Pseudosäuren gerechnet hat. Ich überlasse es dem Leser aus den betreffenden Arbeiten HANTZSCH's frühere und jetzige Ansichten zu entnehmen und führe die Stellen an, die ich für die ausschlaggebenden halte.

Zeitschr. f. phys. Chemie *56*, 61 (1906). Und wenn mir Herr Lundén die Behauptung unterstellt, ich wolle »auf Grund dieser Umstände die Kakodylsäure für eine Pseudosäure erklären», so brauche ich nur auf meinen oben zitierten Satz hinzuweisen, »dass die Kakodylsäure nicht die Eigenschaften einer Pseudosäure besitzt».

Hingegen in der eben zitierten Arbeit:

Ber. d. d. chem. Ges. *37*, 1077 (1904). Hiernach würde — *nach Zawidski's Ansicht*[3] — die Kakodylsäure bei der Salzbildung ein Verhalten aufweisen, das ich als »abnormes Neutralisationsphänomen» bezeichnet und als karakteristisch für Pseudosäuren nachgewiesen habe. Da nun Kakodylsäure — vielleicht mit Ausnahme des abnorm hohen Temperaturkoëfficienten — nicht die Eigenschaften einer Pseudosäure, wohl aber die eines amphoteren Elektrolyten besitzt, so soll *nach Zawidski*[3] der obige Satz auch für amphotere Elektrolyte gelten.

»Dass die Kakodylsäure nicht die Eigenschaften einer Pseudosäure besitzt» dürfte also den meisten Lesern der zitierten Arbeit nicht die Ansicht HANTZSCH's — wie er in

[1] Journ. Chimie phys. *1*, 203 (1903).
[2] Zeitschr. f. phys. Chemie *54*, 536 (1906).
[3] Kursiviert von mir.

Digitized by Google

seiner Kritik sagt — sondern die Ansicht ZAWIDSKI's erscheinen. Für diese Auffassung sprechen auch folgende Stellen:

Ber. d. d. chem. Ges. *37*, 1082 und 1083 (1904). Somit verhält sich aber auch die Kakodylsäure gar nicht wie eine normale Base.... Dagegen erscheinen diese »Salze» der Kakodylsäure mit starken Säuren gewissermassen als Ester... Jedenfalls geht aber hieraus hervor, dass die sogen. basische Natur der Kakodylsäure das Produkt verschiedener anscheinend recht komplicirter Faktoren ist... besitzt die Kakodylsäure als Base (und wahrscheinlich auch als Säure[1]) einen abnormen Temperaturkoëfficienten.[2] Dies ist nach meinen Untersuchungen ein Charakteristicum für solche Pseudosäuren und Pseudobasen, welche »Ionisationsisomerie» zeigen, oder allgemeiner: ein Charakteristicum für irgend welche intramolekulare Veränderung in wässeriger Lösung.

Herr HANTZSCH will also doch wohl hier im Gegensatz zu seiner Behauptung in seiner Kritik gegen mich »auf Grund dieser Umstände die Kakodylsäure für eine Pseudosäure erklären», denn dieser Körper verhält sich nach HANTZSCH gar nicht wie eine normale Base und besitzt Eigenschaften, die er für Pseudosäuren charakteristisch hält. Die von HANTZSCH behauptete Abnormität als Base wird weiter unten besprochen. [Seite 6. Zeile 8 v. u.]

Herr HANTZSCH bestreitet dies in Ber. d. d. chem. Ges. *39*, 2102 (1906) (Die Anmerkung) »Eine Anhydrisierung kann doch als intramolekulare Zersetzung oder Veränderung, nicht aber als intramolekulare Umlagerung bezeichnet werden».

Herr HANTZSCH sagt weiter in seiner Kritik (Seite 61), dass »das Chlorid der Kakodylsäure gegenüber dem Nitrat elektrisch abnorm ist und eine geringere Leitfähigkeit besitzt, ist keine Meinung sondern eine Tatsache». Hierzu will ich antworten: 1. Nach ZAWIDSKI's Messungen[3] ist die Leitfähigkeit der Chlorid etwas *grösser* als die des Nitrats. 2. Sie ist gegenüber der des Nitrates normal, denn ZAWIDSKI erhält denselben Wert für $\frac{K_{OH}}{K_W}$ aus beiden Leitfähigkeiten. 3. In

[1] Die Äusserung HANTZSCH's (in derselben Arbeit Seite 1079 Zeile 13 von unten): »die Kakodylsäure ist eben als einbasische Säure vollkommen normal» bezieht sich auf ein Irrthum von ZAWIDSKI, welcher die Hydrolyse des Natriumkakodylats mit der des Na_2CO_3 anstatt (was richtig ist) mit der des $NaHCO_3$ verglichen hatte. Dieser Irrthum verursachte ZAWIDSKI's Behauptung (die HANTZSCH hier korrigiert), dass die Hydrolyse abnorm war.

[2] Verfasser: Dass der Temperaturkoëfficient völlig normal ist, geht aus der Tabelle Seite 560 in meiner Arbeit in Zeitschr. phys. Chemie *54*, 532 (1906) hervor.

[3] Ber. d. d. chem. Ges. *36*, 3332 (1903).

Digitized by Google

der Arbeit von HANTZSCH in Ber. d. d. chem. Ges. *37*, 1082 (1904) findet man eine Tabelle, die (nach HANTZSCH) zeigen soll, dass, obwohl Kakodylsäure eine stärkere Base als Dimethylpyron ist und die Leitfähigkeit des Chlorids der ersteren Base also kleiner sein soll, doch »das umgekehrte der Fall ist». Aber diese Tabelle zeigt, dass das umgekehrte **nicht** der Fall ist, und aus dieser Tabelle zieht HANTZSCH den Schluss[1], »dass die Säureadditionsprodukte der Kakodylsäure gar keine normal dissociierenden Salze sind»(!)

Herr HANTZSCH beendigt seine Diskussion über die abnormen Temperaturkoëfficienten so: »Eine solche Reihe von Missverständnissen veranlassen Herr LUNDÉN den betreffenden Abschnitt mit den Worten zu beschliessen: »Die Sätze als Kriterien für Pseudosäuren betrachtet sind also ohne Wert». Aus dem oben gesagten geht hervor, wo die »Missverständnisse» zu suchen sind.

Die abnorme Leitfähigkeit in alkoholischen Lösungen. Herr HANTZSCH sagt, dass es sehr wenig wahrscheinlich ist, dass auch echte Säuren diese Abnormität in alkoholischen Lösungen zeigen. Aber es ist seit lange bekannt und bei mehreren Autoren hervorgehoben, dass die Reihenfolge der Stärke für Säuren in Wasserlösung *eine ganz andere* ist als in Alkohollösung. Siehe JAHN: Lehrbuch der Elektrochemie 2:te Aufl. S. 188. Pikrinsäure, Oxalsäure und Dichloressigsäure leiten in wässerigen Lösungen nahezu gleich gut. Die in Methylalkohol gelösten Säuren zeigen dagegen sehr verschiedene Leitvermögen. Nach GODLEWSKI[2] ist die Leitfähigkeit der o-Phtalsäure in Äthylalkohol 1,75 mal grösser als die der o-Nitrobenzoësäure, aber in Wasserlösung ist die Leitfähigkeit der erstgenannten 1,80 mal kleiner. Diese Abweichungen sind viel grösser als im Fall (welchen HANTZSCH als sehr deutlich ansieht) Nitroform-Trichloressigsäure. Hier leitet Nitroform besser *sowohl* im Wasser (1,04 mal) *als auch*

[1] Aus dieser Tabelle ziehe ich den folgenden Schluss: Die Tabelle zeigt, dass die Leitfähigkeit des Chlorids der Kakodylsäure kleiner ist als die des Dimethylpyrons. Dies steht in Übereinstimmung mit den von WALDEN und WOOD für Dimethylpyron und ZAWIDSKI für Kakodylsäure ermittelten Dissociationskonstanten [siehe Tabelle 10 in meiner Arbeit in Zeitschr. phys. Chemie *54*, 560 (1906)]. Diese Tabelle von HANTZSCH giebt also keinen Anlass zu der Annahme, dass die Säureadditionsprodukte der Kakodylsäure gar keine normal dissociierenden Salze sind.

[2] Journ. Chimie phys. *3*, 409 (1905).

Digitized by Google

in 75 % Alkohol (1,80 mal). Und weiter wendet HANTZSCH dieses Kriterium so an, dass er eine »Pseudosäure» mit nur *einer* (in ein paar Fällen mit zwei) »echten» Säure vergleicht, und alles beruht, wie das folgende Beispiel zeigt, auf geeigneter Wahl von Vergleichssäuren.

	Temp.	Diss. konst. in H_2O	Mol. Leitv. bei d. Alkoholkonz.				
			0%	25%	50%	75%	100%
Salicylsäure[2] . .	18°	1,02 . 10^{-3}	63,78	31,7	9,84	2,72	0,12
Nitrourethan[2] . .	25°	0,53 . 10^{-3}	63,78	32,3	13,11	3,68	0,42
Bromessigsäure[1] .	25°	1,38 . 10^{-3}	63,78	23,3	7,78	2,14	0,09
Chloressigsäure[2] .	18°	1,55 . 10^{-3}	63,78	26,3	8,60	1,92	0,09

Die Leitfähigkeiten der Salicylsäure, Bromessigsäure und Chloressigsäure sind, um den Vergleich leichter zu machen, mit den Faktoren bezw. 0,903, 0,6482 und 0,6616 multipliziert, so dass die Zahlen für Wasser gleich ausfallen. Wenn man nun Salicylsäure und Nitrourethan vergleicht, so ergiebt sich die letztere als eine normale Säure; wenn man dagegen Salicylsäure und Bromessigsäure vergleicht, sollte man nach HANTZSCH Salicylsäure als Pseudosäure ansehen, denn die Differenz der Abnahme der Leitfähigkeiten zwischen 0 und 25 % Alkohollösung ist hier grösser als im Falle Nitrourethan-Chloressigsäure, welche letztere HANTZSCH benutzt um Nitrourethan als Pseudosäure zu karakterisieren. Interessant ist auch der Vergleich von Violursäure, Essigsäure und Lävulinsäure.

Meine Kritik ist also nicht, wie Herr HANTZSCH sagt, unbegründet, denn aus dem oben Gesagten geht hervor, dass das Kriterium wertlos ist.

Die Ammoniakmethode. Herr HANTZSCH sagt, dass ich ihm beim Besprechen dieses Kriteriums Ansichten und Behauptungen, vor denen er selbst gewarnt hat, unterstellt habe. Aber ich habe hier nur eine einzige Behauptung von HANTZSCH referiert, nämlich, dass er vermittels dieses Kriteriums unter-

[1] Nach GODLEWSKI loc. cit.
[2] Nach HANTZSCH Ber. d. d. chem. Ges. *35* 1001 (1902). Nitrourethan ist nach HANTZSCH eine Pseudosäure.

Digitized by Google

suchen will, ob eine Verbindung Enol- oder Ketoform hat, und vor dieser Behauptung will er wohl nicht warnen. Nach HANTZSCH soll Phenylnitramin, eine ziemlich starke Säure, durch die Ammoniakreaktion als Pseudosäure nachgewiesen sein.[1] EULER,[2] welcher dieser Verbindung mittels der H_3N-Methode untersuchte, hat gegenüber Benzoësäure keinen Unterschied finden können. Hier liegen also zwei verschiedene Angaben vor, und es ist wohl also nötig neue Versuche abzuwarten.

Dann spricht Herr HANTZSCH von einigen »untergeordneten Irrthümern». Ich will ihm hier recht geben, dass der Ausdruck »die meisten als Pseudosäuren bezeichneten Stoffen sind Oxime» ungenau ist. Aber dass das Versuchsmaterial »noch ziemlich gering ist», kann man sagen, denn das einwandsfreie Zahlenmaterial, aus welchen man Berechnungen machen kann, ist noch nicht gross, obwohl ja zahlreiche Verbindungen untersucht sind. Das Urtheil »wahrscheinlich unrichtig» über die Bestimmung von WIEGNER ist vielleicht zu streng, denn bei so kleinen Hydrolysegraden kann man nicht gute Übereinstimmungen erwarten [Wert von WIEGNER $k_s = 4{,}8 \cdot 10^{-7}$, von JOHNSTON $k_s = 6{,}4 \cdot 10^{-7}$].

Zusammenfassend will ich sagen: Aus der »Theorie der Pseudosäuren» lässt sich eine abnorme Hydrolyse nicht herleiten, und diese Abnormität hat HANTZSCH in vielen Fällen nur auf Grund unzuverlässiger Methoden behauptet. Aus der Existenz eines grossen Temperaturkoëfficienten und einer »abnormen» Leitfähigkeit in alkoholischen Lösungen sind keine Schlüsse zu ziehen, denn es giebt echte Säuren, die diese »Abnormitäten» zeigen, und es giebt Pseudosäuren, die sie nicht zeigen. Betreffs der Ammoniakmethode liegen zwei verschiedene Angaben vor. Das Farbenkriterium allein liefert keine genügenden Gründe für Annahmen von Konstitutionsveränderungen. Ein sicheres Kriterium für intramolekulare Umlagerung bei der Salzbildung ist wohl dagegen die langsame Neutralisation.[3]

---

[1] Ber. d. d. chem. Ges. *39*, 2103 (1906).
[2] Ber. d. d. chem. Ges. *39*, 2268 (1906).
[3] MICHAEL, J. pr. Ch. N. F. *37*, 507 (1888). NEF, Annalen *270*, 330 (1892, *280*, 263 290 (1894) Ber. d. d. chem. Ges. *29*, 1222. HOLLEMANN Rec. trav. chim. Pays-Bas *14*, 129. HANTZSCH, Ber. d. d. chem. Ges. *32*, 575 (1899).

Digitized by Google

Nachschrift. Ich habe auch Isonitrosomethylpyrazolon [Schmelzp. 132°] untersucht.

Leitvermögen bei 25°			Leitvermögen des Anilinsalzes. 25°			
v	Λ	$k_s . 10^6$	Norm. in Lösung Anilin	Norm. in Lösung Pyrazolon	$\varkappa . 10^6$	$k_s 10^6$
194.9	5.77	1.20	0.00427	0.00427	55.2	1.28
389.8	8.00	1.16	0.00796	0.00427	71.7	1.07

v = Verdünnung. Λ = Mol. Leitv. $\varkappa$ = spezif. Leitv. k_s = Dissociationskonstante (als Säure).

Die Hydrolyse ist also — im Gegensatz zu der Behauptung von HANTZSCH [Ber. d. d. chem. Ges. *35*, 224 (1902)] — *normal*.

Tryckt den 16 januari 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 29.

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium zu Uppsala.

Über die Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen

von

THE. SVEDBERG.

Mit 6 Textfiguren.

Mitgeteilt von S. O. Pettersson und O. Widman am 14. November 1906.

Literatur. Geschichtliches.

1. R. Brown — Edinb. Phil. Journ. 5: 358 (1828).
Phil. Mag. 4: 101 (1828).
» » 6: 161 (1829).
Edinb. Phil. Journ. 8: 41 (1830).

2. Regnauld — (1857), Chr. Wiener (1863) siehe bei O. Lehmann Molekularphysik Bd. I. S. 265—69.

3. S. Exner — Untersuchungen über Browns Molekularbewegung. Wien. Ber. 56. Abt. II. 116—28 (1867).

4. Fr. Schulze — Die Sedimentärerscheinungen und ihr Zusammenhang mit verwandten physikalischen Verhältnissen. Ann. Phys. (2), 29: 366 (1866). Zeitschr. f. Chem. (1867) 158.

5. A. Mayer — Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik von E. Wollny. H. 3. (1879).

6. C. Fuchs — Scheinanziehungen und Scheinabstossungen zwischen suspendierten Teilchen. Rep. d. Phys. 25, 735—42. (1889); Beibl. 14, 469—71 (1890).

7. C. Maltézos Sur le mouvement brownien. C. r. 121, 303—5 (1895).

8. W. Ramsay Pedetische Bewegung &, Chem. N. 65, 90—91 (1892).

9. G. Quincke Über die Bewegung und Anordnung kleiner Teilchen, welche in Flüssigkeiten schweben. Verh. Ges. D. Naturf. und Ärzte (1898). 26—29.

10. A. Atterberg Svenska Landtbruks-Akad. Handl. 1903. Chem. Ztg. 1905. Bd. 24. S. 195.

11. R. Zsigmondy Zur Erkenntnis der Kolloide (1905) S. 106 u. f.

* * *

Im Jahre 1827 entdeckte der englische Botaniker Robert Brown (1.) eine eigentümliche Bewegung bei kleinen in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen. Diese s. g. Molekularbewegung besteht darin, dass die Partikeln in einer unausgesetzten Vibration um eine Mittellage begriffen sind. Obgleich von einer grossen Reihe von Forschern schon studiert, ist das Phänomen noch keineswegs als aufgeklärt zu betrachten. Heutzutage wird man sich dieser Frage mit noch grösserem Interesse zuwenden, da wir dank den bedeutungsvollen Arbeiten Zsigmondys (10.) wissen, dass eine derartige Eigenbewegung der Teilchen eine charakteristische Eigenschaft der kolloidalen Lösungen ist. Ausser der eigentlichen Brown'schen Bewegung hat Zsigmondy bei den allerkleinsten Goldteilchen auch eine translatorische Bewegung beobachtet. Der zurückgelegte Weg beträgt bei der typischen Brown'schen Bewegung cirka 1—2 μ und wird mit wachsender Teilchengrösse immer kleiner, um bei Limardimensionen von zirka 4 μ gänzlich zu verschwinden. Die Zsigmondy'sche Translationsbewegung führt zu einer Weglänge von 3—4, 10 oder sogar 20 μ bei Goldteilchen von 6—10 μμ. Ein zweiter Faktor, der die Eigenbewegung ganz wesentlich beeinträchtigt, ist die innere Reibung der Flüssigkeit. Dies ist schon von Exner (1807) (3.) bei Gummiguttsuspensionen in Wasser und Glycerin beobachtet worden. Mit feineren Zerteilungen — typischen kolloidalen Lösungen — sind meines Wissens keine derartige Versuche ausgeführt worden, was wohl dem Umstand zuzuschrei-

Digitized by Google

ben ist, dass die Herstellung kolloidaler Lösungen ein und desselben Stoffes in verschiedenen Flüssigkeiten bisher nur in wenigen Fällen realisierbar und überhaupt mit grossen Schwierigkeiten verbunden war. Mit Hilfe des von mir beschriebenen Verfahrens[1] kann man leicht und bequem die kolloidale Zerteilung eines Stoffes in verschiedenen Lösungsmitteln bei annähernd konstanter Teilchengrösse durchführen. Ich werde im folgenden die Ergebnisse einer Untersuchung der Eigenbewegung der Teilchen solcher kolloidaler Lösungen darlegen.

Bestimmung der Amplitude der Eigenbewegung.

Die Beobachtungen wurden in einem Ultraapparate nach SIEDENTOPF und ZSIGMONDY,[2] geliefert von CARL ZEISS[3] Jena, ausgeführt.[4] Da diese Einrichtung zu Sichtbarmachung ultramikroskopischer Teilchen in den zitierten Arbeiten ausführlich besprochen wird, kann ich mich mit einem Hinweis darauf begnügen. Als Lichtquelle diente eine grosse Projektionsbogenlampe von ZEISS Jena, die sehr gut funktionierte. Allerdings erreicht man bei Arbeiten mit Bogenlicht nicht die untere Grenze der Sichtbarkeit (6 $\mu\mu$), so dass ein Studium der ZSIGMONDY'schen Translationsbewegung dabei ausgeschlossen ist, doch bietet das elektrische Licht in Bezug auf bequeme Handhabung etc. so viele Vorteile gegen Sonnenlicht, dass ich mich bisher auf die Untersuchung solcher Partikeln beschränkt habe, die mit Bogenlicht noch sichtbar gemacht werden können.

Wegen der ausserordentlich lebhaften Bewegung der Kolloidteilchen würde eine direkte Schätzung der Weglänge keine brauchbaren Werte liefern. Wäre man aber im Stande, den Teilchen noch eine konstante Translationsgeschwindigkeit zu erteilen, so würde eine Kurve entstehen, deren Dimensionen sicherlich mit bedeutend grösserer Genauigkeit zu bestimmen

---

[1] THE. SVEDBERG Ber. d. D. chem. Ges. 38, 3616. (1905).
Arkiv f. Kemi etc. utg. af Kungl. Svenska Vetensk.-Akad. B. 2, N:o 14 (1905).
Ber. d. D. chem. Ges. 39, 1705 (1906).
Arkiv f. Kemi etc. utg. af Kungl. Svenska Vetensk.-Akad. B. 2, N:o 21 (1906).

[2] SIEDENTOPF u. ZSIGMONDY Drud. Ann. 10, 1 (1903).

[3] SIEDENTOPF Druckschr.-Verz. d. Opt. Werkstätte von C. ZEISS, Jena. Sign. M. 164 (1904).

[4] Das vorzüglich ausgeführte Mikroskop stammte von LEITZ, Wetzlar.

Digitized by Google

wäre. Dies habe ich in folgender Weise erreicht. Der Abflussschlauch der Küvette des Ultramikroskops wird mit einem Kapillarrohr von passender Weite verbunden, das in eine vertikal verschiebbare und mit Feinschraube genau einstellbare Klemme eingesetzt wird (Fig. 1).

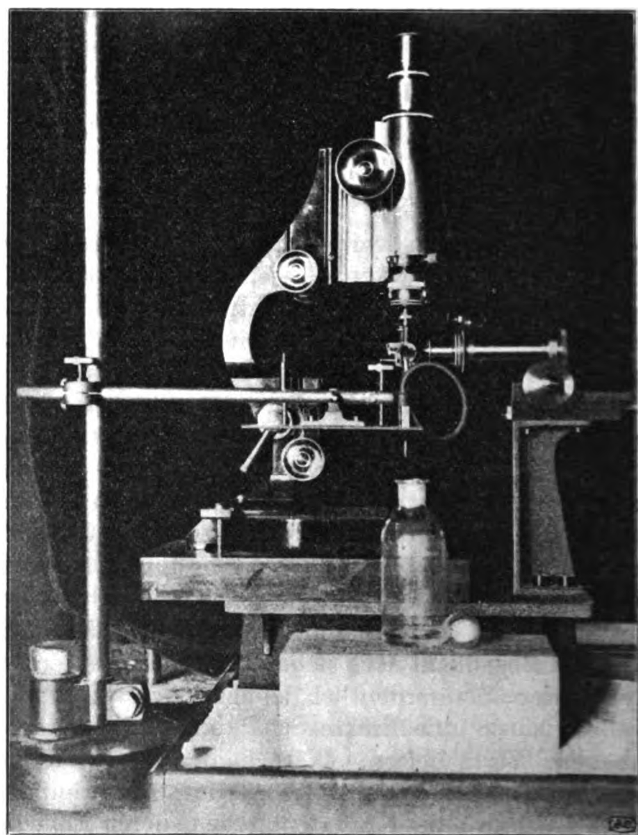


Fig. 1.

Durch Höher- oder Tieferstellen der letzteren lässt sich die Niveaudifferenz beliebig verändern. Die Flüssigkeit wird langsam abtropfen und mit einer kleinen konstanten Geschwindigkeit durch das Gesichtsfeld fortgeführt.

Beobachtet man unter Anwendung dieser Vorrichtung eine kolloidale Lösung, so erscheint das Gesichtsfeld vo

Digitized by Google

unzähligen Lichtkurven durchtsetzt. Die Bahnen der Teilchen erweisen sich sinusoïdähnlich. Daraus darf man aber nicht den Schluss ziehen, dass die Eigenbewegung der Teilchen einer kolloidalen Lösung wirklich oscillatorisch ist. Die wirkende Kraft würde dann proportional der Entfernung von der Mittellage d. h. quasielastischer Natur sein. Ich werde im folgenden zeigen, dass dies in der Tat kaum der Fall sein kann.

Die Amplituden wurden durch Vergleich mit einer Okularskale geschätzt. In beistehender Tabelle I sind die Werte der doppelten Amplitude d. h. der bei stillstehender Flüssigkeit beobachtbaren Weglänge für einige Platinsole zusammengestellt.

Tab. I.

Lösungsmittel	2 A (Einzelwerte) in μ	2 A	$\eta \cdot 10^3$	t°
Aceton	4, 6, 7, 8, 7, 5, 6, 7, 4, 8	6,2	3,2	18°
Aethylacetat . .	4, 5, 3, 4, 4, 3, 4, 3, 4	3,9	4,6	19°
Amylacetat . . .	4, 3, 2, 3, 3, 2, 4, 3, 2, 3	2,9	5,9	18°
Wasser	2, 3, 2, 2, 1, 3, 2, 2	2,1	10,2	20°
n-Propylalkohol .	1, 2, 1, 1/2, 2, 1	1,3	22,6	20°
p-Isobutylalkohol	1, 1/2, 1, 1/2, 2, 1, 2	1,1	39,3	19°
Isoamylalkohol .	sehr klein	—	43,4	20°
Glyzerin	nicht mehr wahrnehmbar	–	8304	20°

Vor jedem Versuche wurden alle Gasblasen aus der Küvette und dem Kapillarrohr sorgfältig entfernt. Dies ist notwendig, um nicht durch die von den unvermeidlichen Bewegungen der Gasblasen verursachten Strömungen gestört zu werden. Die Temperatur der Lösung wurde mit einem in die Küvette eingeführten Termoelement galvanometrisch abgelesen.

Obgleich die untersuchten Platinsolen Teilchen sehr verschiedener Grösse enthielten, waren die Grenzwerte der Teilchengrösse bei den verwendeten Flüssigkeiten annähernd die gleichen und von einer mittleren Grösse von 40—50 μμ.[1]

[1] Vergl. ZSIGMONDY Zur Erkenntnis der Kolloide, S. 147.

Digitized by Google

Werden die Amplituden als Ordinaten in ein Diagramm eingelegt, deren Abscissen die innere Reibung des Lösungsmittels darstellen, so erhält man eine Kurve hyperbolischer Form (siehe Fig. 2). Mit steigender Viskosität nähert sich die Amplitude dem Wert Null, d. h. die Bewegung hört auf. Ob die Amplitude mit abnehmender Viskosität immer höhere Werte bis A = ∞ annimmt, d. h. in eine Translationsbewegung übergeht oder die Ordinatenachse bei einem endlichen Wert der Viskosität erreicht, lässt sich nicht sagen.

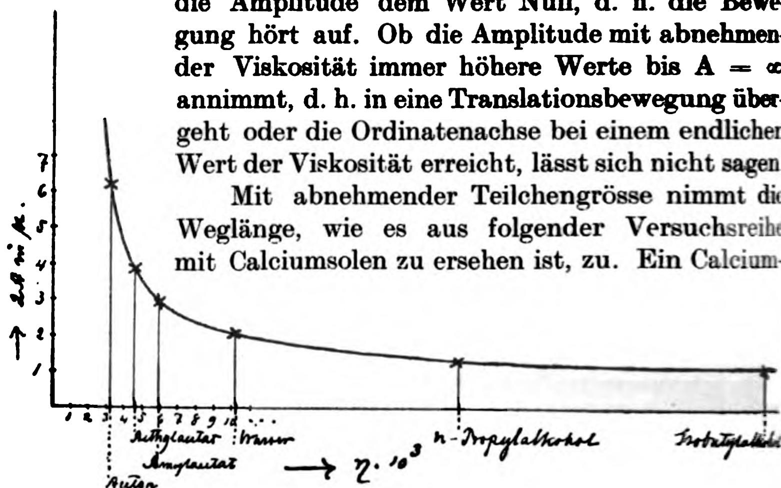


Fig. 2.

Mit abnehmender Teilchengrösse nimmt die Weglänge, wie es aus folgender Versuchsreihe mit Calciumsolen zu ersehen ist, zu. Ein Calciumisobutylalkohol wurde im Verhältnis 1/10 mit Aethyläther, Aethylacetat, Chloroform und Aethylalkohol verdünnt und die Amplituden in der erwähnten Weise geschätzt. Es erwies sich, dass die kleinsten, an der Grenze der Sichtbarkeit bei Bogenlicht liegenden, Teilchen grössere Amplituden besassen als die helleren d. h. grösseren Teilchen.

Tab. II. t = 17° C.

Lösungsmittel	Mittlere 2 A in μ	Maximale 2 A in μ	$\eta \cdot 10^3$
Aethyläther . .	8—9	12—14	2,4
Aethylacetat . .	4—5	6—8	4,7
Chloroform . . .	2—3	4—6	5,8
Aethylalkohol . .	0,5—2	2—3	12,7
Isobutylalkohol .	0—0	0,3—0,7	40,0

Digitized by Google

In dem Amplitud-Viskositäts-Diagramm (Fig. 3) sind keine Korrektionen in der Viskosität der Lösungsmittel für den anwesenden Isobutylalkohol eingeführt, da ja die Versuchsfehler die Korrektion überschreiten.

Die Viskosität ist von der Temperatur in hohem Grade abhängig und es würde also von Interesse sein, Amplitudbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen auszuführen. Ich habe auch konstatieren können, dass die Weglänge mit steigender Temperatur im geforderten Verhältnisse zunimmt, die Beobachtungen werden aber durch die in diesem Falle auftretenden Wärmeströmungen sein erschwert und die Werte entsprechend ungenau, so dass ich auf die Angabe von Zahlen verzichte.

Unter den Metallorganosolen scheinen die der Alkalimetalle eine besondere Stel-

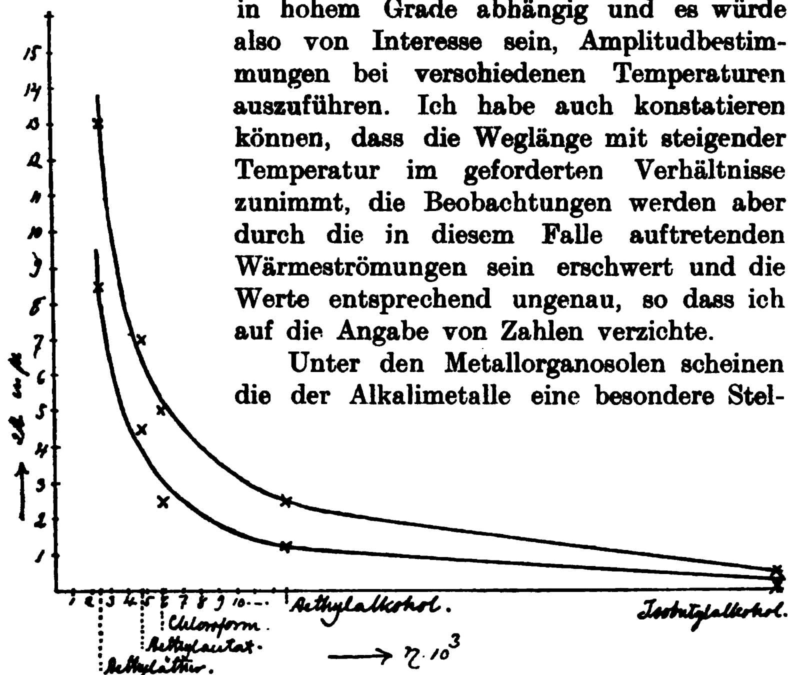


Fig. 3.

lung einzunehmen — sie zeigen nämlich im Gegensatz zu den übrigen prachtvolle Färbungen.[1] Um zu sehen, ob der Grund dieses abweichenden Verhaltens in besonderen Eigenschaften der Teilchen hinsichtlich Grösse und Bewegung zu finden wäre, habe ich das Natriumäthylätherosol ultramikroskopisch untersucht. Da dieses sehr instabil und gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff ausserordentlich empfindlich ist, so braucht man eine besondere Vorrichtung, um ultramikroskopische Beobachtungen damit ausführen zu können. Ich werde die von mir benutzte Anordnung (Fig. 4, 5, 6) zunächst

[1] THE. SVEDBERG l. c.

Digitized by Google

beschreiben. In der einen Öffnung eines doppeltubulierten Rundkolbens von zirka 1000 cm^3 Inhalt wird ein »Zerstäubungsrohr» von der von mir angegebenen Form[1] eingsetzt. Den anderen Tubulus verschliesst man mit einem Kautschukstöpsel, durch den ein Glasrohr geführt ist. In das Zerstäubungsrohr wird durch dessen oberen verengten Teil noch ein feines Glasrohr bis zu einem Abstande von 5—10 cm vom Boden eingeschoben und mit Kautschukligatur abgedichtet (Fig. 4). Nachdem der Kolben mit reinem Aether und Natriumdraht sowie das Zerstäubungsrohr mit Natriumstückchen in angegebener Weise[1] beschickt worden sind, verbindet man B mit der Ultramikroskopküvette und A mit dem Wasserstoffapparat,[1] und leitet reinen, trockenen Wasserstoff zirka fünf Stunden durch den Zerstäubungsapparat und die Küvette. Dann werden die Verbindungen bei B und A schnell gewechselt, so dass die Küvette mit dem Rohre F kommuniziert; der Wasserstoffapparat wird mit B und die Platinelektroden des Zerstäubungsrohrs mit einer Elektrizitätsquelle, die hochgespannte oscillierende Ströme liefert, (Induktorium mit Sekundärkondensator) verbunden. Die Anordnung ist jetzt gebrauchsfertig. Wird das Induktorium in Tätigkeit gesetzt, so beginnt die Kolloidbildung. Das Rohr F verschiebt man derart, dass die untere Öffnung derselben sich etwas oberhalb der Natriumschicht, aber unter der Flüssigkeitsoberfläche befindet. Beim Öffnen des Quetschhahns am Abflussschlauch der Küvette

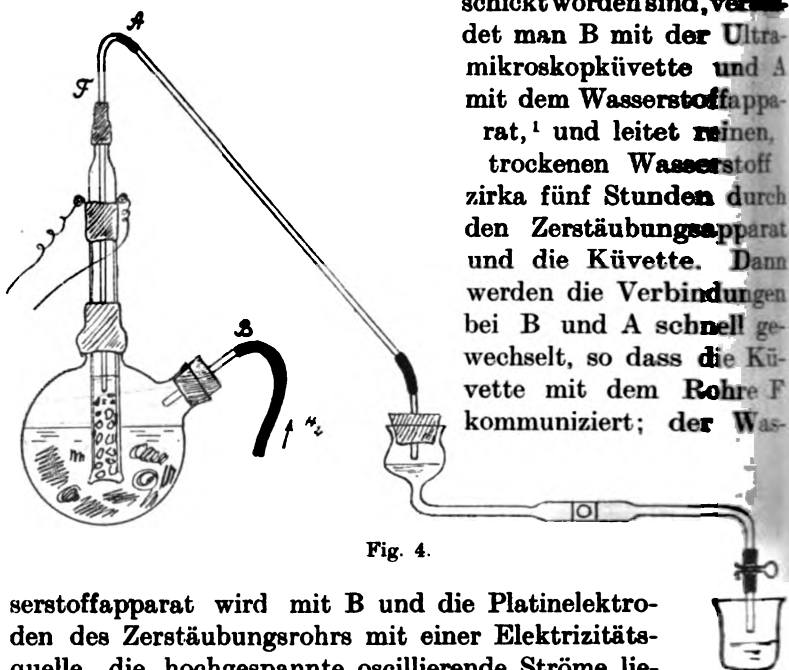


Fig. 4.

[1] THE. SVEDBERG l. c.

Digitized by Google

wird das gebildete Kolloid vom Wasserstoffdrucke aufgepresst und durch die Küvette geführt. Reguliert man die Zerstäubung bis zu einem passenden Grade, so wird man imstande sein, durch Öffnen und Schliessen des Quetschhahnes die kolloidale Lösung in der Küvette beliebig oft zu erneuern und es gelingt so in der Tat das frische purpurfarbene Natriumkolloid der ultramikroskopischen Beobachtung zugänglich zu machen.

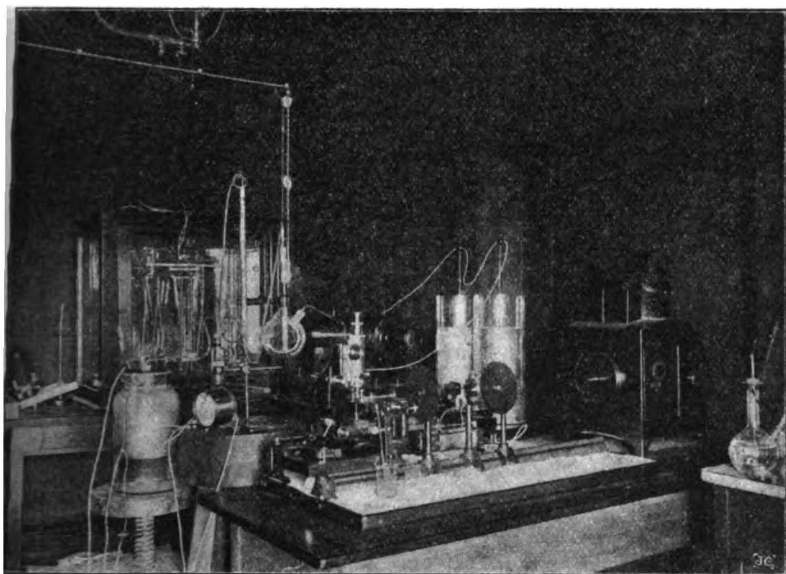


Fig. 5.

Das Bild im Ultramikroskop bietet einen sehr schönen Anblick. Einzelne grössere Partikeln sind glänzend blau oder violett, die Hauptmasse der Teilchen aber rosafarben und in überaus lebhafter Bewegung begriffen. Die Amplitudbestimmungen ergaben Werte von 4—10 μ. In ganz frischer Lösung konnten sogar einzelne Partikeln an der Grenze der Sichtbarkeit mit einer Amplitude von 20 μ wahrgenommen werden. Diese Werte befinden sich also der Hauptsache nach mit den bei dem Calciumäthylätherosole gemachten Erfahrungen in guter Übereinstimmung. Die Teilchengrössen — der

Digitized by Google

Helligkeit nach beurteilt — ist auch von derselben Grössenordnung wie diejenige des Platins und des Calciums. Das

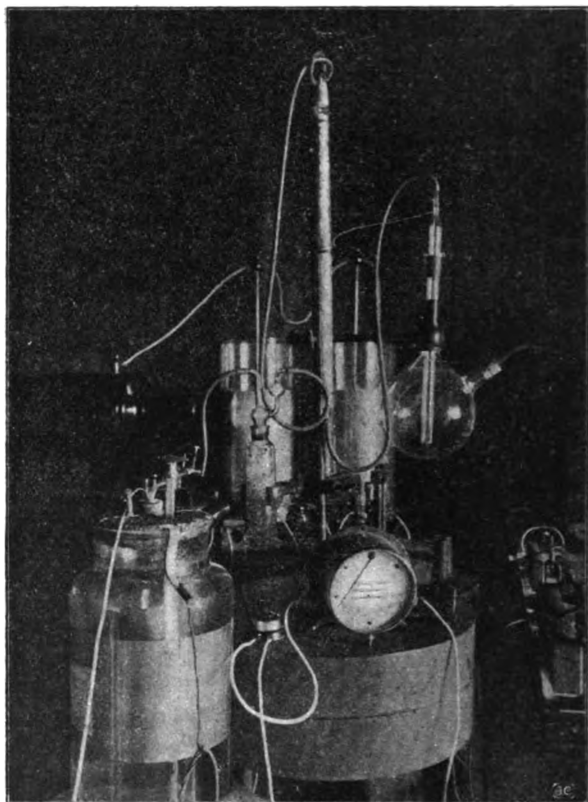


Fig. 6.

abweichende Verhalten der Alkalimetalle lässt sich also durch die Grössenverhältnisse und die Bewegungen der Teilchen nicht erklären.

Bestimmung der Schwingungszeit und der mittleren absoluten Geschwindigkeit.

Durch Schätzung der Wellenlänge bei der Bewegung der Teilchen und Bestimmung der Translationsgeschwindigkeit lässt sich die Schwingungszeit und, wenn die Amplitude be-

Digitized by Google

kannt ist, die mittlere absolute Geschwindigkeit berechnen. Die Wellenlängen bei verschiedenen Geschwindigkeiten und in verschiedenen Flüssigkeiten wurden mit Hilfe der Okularskala geschätzt. Die Translationsgeschwindigkeit wurde folgenderweise bestimmt. Die Flüssigkeit strömt mit konstanter Geschwindigkeit durch die Küvette und fliesst am Ende des Kapillarrohrs tropfenweise ab. Es wurde nun bei jeder Schätzung der Wellenlänge die Durchflusszeit für 10 Tropfen bestimmt. Durch Wiegen einer grösseren Zahl (100—200) Tropfen aus demselben Kapillarrohre bei gleicher Temperatur konnte für jede Flüssigkeit das Tropfengewicht festgestellt werden und also die in der Zeiteinheit durch die Küvette fliessende Masse. Ist das Volumgewicht bekannt, so findet man daraus das Volumen. Es erübrigt nur den Querschnitt der Küvette an der Beobachtungsstelle zu bestimmen, um durch Division des in der Zeiteinheit durchgeflossenen Volumens mit dem Querschnitt die Geschwindigkeit zu erhalten. Für der Küvettenquerschnitt wurden in zwei Bestimmungen folgende Werte gefunden. Ermittelt wurde die Masse (m) einer 0,35 cm langen Wassersäule (v) (= Länge des gleichförmigen Raumes hinter den Quarzfenstern) erstens durch Wiegen, zweitens durch Zählen der Tropfenzahl, die dieselbe Säule beim Passieren eines Kapillarrohrs von bekannten Konstanten lieferte. Die Bestimmungen ergaben:

1. m = 0,0530 gr.
∴ v = 0,0530 cm^3 l = 0,35 cm.
∴ q = 0,152 cm^2.

2 Tropfenzahl = 6,5.
Tropfengewicht = 0,00986 gr.
∴ m = 0,0520 »
v = 0,0520 »
∴ q = 0,149 cm^2.
q med. = 0,150 cm^2.

Wenn

λ die Wellenlänge in μ,
T die Durchflusszeit für 10 Tropfen in sek.,
M die durchgeflossene Masse in gr.,
S das Volumgewicht der Flüssigkeit,
q den Querschnitt der Küvette in cm^2,

Digitized by Google

t die Temperatur in C-grade,

H die Translationsgeschwindigkeit in $\frac{\text{cm}}{\text{sek}}$,

τ die vollständige Schwingungszeit in sek.,

M die mittlere absolute Geschwindigkeit in $\frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$ bedeuten, so wird

$$\tau = \frac{\lambda}{H.} \qquad H = \frac{M}{q \,.\, s \,.\, T.}$$

$$\therefore \tau = \frac{\lambda \,.\, q \,.\, T \,.\, s}{M} \qquad h = \frac{4\ A}{\tau}$$

Das Resultat ist in Tab. III wiedergegeben.

Digitized by Google

Tab. III.

Lösungsmittel	λ	λ_{med}	T	S	M	τ	τ_{med}	4 A	h . 10^3	t°
Aceton	4, 5, 6, 6, 5	5,2	21	0,792	0,0393	0,035	0,032	12,4	3,9	18°
	7, 6, 7, 6, 5, 7, 6	6,3	16			0,032				
	5, 6, 6, 7, 5, 6	5,8	19			0,035				
	6, 6, 5, 7, 6, 5	5,8	15			0,028				
	7, 8, 8, 7, 6, 8, 7	7,3	13			0,031				
Aethylacetat . .	4, 5, 5, 6, 5, 4, 5	4,9	16	0,905	0,0389	0,027	0,028	7,8	2,8	19°
	6, 6, 7, 5, 6, 5, 6	5,9	14			0,029				
Amylacetat . . .	5, 6, 5, 5, 4, 6, 5, 5, 4	5,0	15	0,857	0,0391	0,025	0,026	5,8	2,2	18°
	6, 7, 6, 8, 7, 6, 7	6,4	12			0,027				
Wasser	4, 3, 5, 4, 4, 3	3,8	22	0,998	0,0986	0,013	0,013	4,2	3,2	20°
	3, 4, 4, 5, 3. 3	3.7	22			0,013				
n-Propylalkohol .	3, 4, 2, 3, 5, 4	3,5	17	0,807	0,0957	0,009	0,009	2,6	2,9	20°
	3, 3, 2, 1, 2, 3	2,3	22			0,008				

Digitized by Google

Besprechung der Resultate,

Zusammenfassung.

Die Resultate geben einige neue Anhaltspunkte bei der Beurteilung der sonderbaren Eigenbewegung der Kolloidteilchen. Die Schwingungszeit wird bei abnehmender Amplitude immer kleiner, während die mittlere Geschwindigkeit fast konstant ist. Wenn die Eigenbewegung oscillatorischer Natur wäre, müsste ein derartiges Verhältnis sehr befremden. Wir dürfen also den Schluss ziehen, dass die Bewegung nicht von s. g. quasielastischen Kräften erzeugt wird. Um elektrische Kräfte kann es sich auch kaum handeln, da die gefundenen absoluten Geschwindigkeiten $(2-4) \cdot 10^{-2} \frac{cm}{sek}$ etwa hundertmal so gross sind als die, bei der elektrischen Wanderung der Kolloidteilchen von COTTON ET MOUTON,[1] BURTON[2] und andere gefundenen Werte $(2-4) \cdot 10^{-4} \frac{cm}{sek}$ bei einem Potentialgefälle von 1 volt pro cm. Es würden sehr grosse elektrischen Kräfte erforderlich sein, um den Teilchen Geschwindigkeiten von $(2-4) \cdot 10^{-2} \frac{cm}{sek}$ zu erteilen. Bei Untersuchungen über die BROWN'sche Bewegung hat RAMSAY gefunden (siehe Literaturverz. N:o 7), dass bei Teilchen von $2{,}8 \cdot 10^{-12}$ gr. die Geschwindigkeit $1{,}4 \cdot 10^{-4} \frac{cm}{sek}$ beträgt. Die Platinteilchen in den von mir untersuchten Solen sind von der Grösse $2{,}5 \cdot 10^{-15}$ gr.; die gefundene Geschwindigkeit war $(2-4) \cdot 10^{-2} \frac{cm}{sek}$. Die Masse der Teilchen ist also hier 1,000-mal kleiner, die Geschwindigkeit 100 mal grösser.

An diese Zahlen möchte ich folgende Betrachtung anschliessen.

---

[1] COTTON ET MOUTON Compt. rend. 138, 1692 (1904); vergl. auch J. DUCLAUX Thèse de Doctorat, Paris 22 juin 1904.

[2] BURTON Phil. Mag. (6) 64, 425 (april 1906).

Digitized by Google

Setzen wir

$2{,}8 \cdot 10^{-12} = m_1$ (die Masse der Teilchen bei RAMSAYS Messungen),
$2{,}5 \cdot 10^{-15} = m_2$ (» » » » » meinen »),
$1{,}95 \cdot 10^{-22} = m_3$ (» » eines Platinmoleküls nach der kinetischen Theorie),
$1{,}4 \cdot 10^{-4} = h_1$ (die Geschwindigkeit der Teilchen nach RAMSAY),
$3 \cdot 10^{-2} = h^2$ (» » » nach mir),
h_3 (» » eines Platinmoleküls nach der kinetischen Theorie)

und nehmen wir an das bei Verkleinerung der Masse der Teilchen die Geschwindigkeit in jedem Massenintervall, das gleich $(m_2 - m_1)$ ist, gleich viel zunimmt wie im Intervall $m_3 - m_1$. Nach den Erfahrungen bei grösseren Teilchen wissen wir, dass die Geschwindigkeitszunahme bei gleichgrossen Massenintervallen mit abnehmender Teilchengrösse eher zunimmt als abnimmt, so dass die Geschwindigkeit nicht nur als Funktion der Grösse des Massenintervalls, sondern auch als Funktion der Lage desselben und zwar mit negativem Differentialquotient zu betrachten ist. Berechnen wir unter dieser Annahme die Geschwindigkeit eines Platinmoleküls, so erhalten wir einen Wert, der sicherlich nicht zu gross, aller Wahrscheinlichkeit nach aber zu klein ausfallen wird, d. h. es ergiebt sich eine untere Grenze für die Geschwindigkeit eines Platinmoleküls.

Es ist also

$$\frac{m_3}{m_1} = \left(\frac{m_2}{m_1}\right)^x$$

$$\frac{h_3}{h_1} = \left(\frac{h_2}{h_1}\right)^x \quad \therefore \quad x = \frac{\log m_3 - \log m_1}{\log m_2 - \log m_1}$$

$$h_3 = h_1 \cdot \left(\frac{h_2}{h_1}\right)^{\frac{\log m_3 - \log m_1}{\log m_2 - \log m_1}}$$ und

$$h_3 = 7{,}6 \cdot 10^3 \, \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$$

Nach der kinetischen Theorie ist die Geschwindigkeit eines Platinmoleküls bei derselben Temperatur (18° C).

$$h_3 = 19{,}2 \cdot 10^3 \, \frac{\text{cm}}{\text{sek.}}$$

Digitized by Google

Die Übereinstimmung ist ganz überraschend gut. Es ist also recht wahrscheinlich, dass die Eigenbewegung der Kolloidteilchen in der Tat als eine Äusserung der allgemeinen Molekularbewegung der Materie zu betrachten ist.

Allerdings bin ich mir der Einwände, die gegen das von mir benutzte Extrapolationsverfahren bei mangelhaftem Beobachtungsmaterial zur Geltung gebracht werden können, völlig bewusst. Da jedoch meines Erachtens die Sache von recht grossem Interesse ist, habe ich diese Berechnung nicht unerwähnt lassen wollen. Übrigens hoffe ich späterhin imstande zu sein, weitere Versuche zur Ermittelung der Geschwindigkeit bei verschiedenen Teilchengrössen ein und desselben Stoffes anzustellen, um dann eine genauere Berechnung der wahren Geschwindigkeiten der Moleküle ausführen zu können.

* * *

1. Es wurde eine Vorrichtung zur quantitativen Untersuchung der Eigenbewegung der Kolloidteilchen angegeben.

2. Es wurde die Abhängigkeit der Amplitude dieser Eigenbewegung von der Viskosität des Lösungsmittels untersucht. Die graphische Darstellung ergab eine Kurve hyperbolischer Form.

3. Es wurde eine Vorrichtung zur ultramikroskopischen Untersuchung kolloidaler Natriumlösungen beschrieben und die Amplituden der Eigenbewegung bestimmt.

4. Es wurde die Schwingungszeit für die Eigenbewegung der Kolloidteilchen durch Schätzung der Wellenlänge und Bestimmung der Translationsgeschwindigkeit ermittelt und daraus die mittlere absolute Geschwindigkeit berechnet. Letztere erwies sich in Lösungmitteln sehr verschiedener Natur als annähernd konstant $= (2-4) \cdot 10^{-2} \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$, während die Schwingungszeit mit abnehmender Amplitude immer kleiner wird.

5. Es wurde mit Hilfe einer Geschwindigkeitsbestimmung bei grösseren Teilchen (ausgeführt von Ramsay) *eine untere Grenze* für die Geschwindigkeit eines Platinmoleküls berechnet. Es ergab sich $7{,}6 \cdot 10^{3} \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$. Die kinetische Theorie findet für *die mittlere Geschwindigkeit* $19{,}2 \cdot 10^{3} \frac{\text{cm}}{\text{sek}}$.

Digitized by Google

Schliesslich ist es mir ein Bedürfnis, dem Direktor des hiesigen Chemischen Instituts Herrn Professor Dr. O. WIDMAN für das grosse Entgegenkommen, mit dem er die Hilfsmittel des vorzüglich eingerichteten neuen Universitäts-Laboratoriums zu meiner Verfügung stellte und für das freundliche Interesse, das er stets meinen Arbeiten entgegenbrachte, meinen ergebensten Dank zu sagen; auch Herrn Privatdozent Dr. C. BENEDICKS fühle ich mich für vielseitige Unterstützung mit Rat und Tat zu besonderem Danke verpflichtet. Die photographischen Aufnahmen wurden von den Herren Fil. Kand. A. ODENCRANTS und Kand. I. NORDLUND ausgeführt, wofür ich auch hier bestens danke.

Uppsala Chemisches Universitäts-Laboratorium, Sept.—Okt. 1906.

Tryckt den 22 januari 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
Band 2. N:o 30.

Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium zu Uppsala.

Zur Kenntnis der Stabilität kolloidaler Lösungen

von

THE. SVEDBERG.

I.

Mitgeteilt am 14. November 1906 von S. O. PETTERSSON und O. WIDMAN.

Die Frage nach den Bedingungen, welche innegehalten werden müssen, um eine stabile kolloidale Zerteilung der Materie zu erreichen, gehört zu den allerwichtigsten Problemen der Kolloidchemie. Nicht nur von praktischem Gesichtspunkt aus gesehen, indem wir bei Kenntnis dieser Bedingungen in jedem Einzelfalle im Stande wären, vorauszusagen, ob eine kolloidale Zerteilung unter den gegebenen Verhältnissen überhaupt realisierbar wäre oder nicht, sondern auch, weil eine erschöpfende Beantwortung dieser Frage viele Vorgänge bei kolloidalen Lösungen ins rechte Licht stellen würde.

Schon früh[1] wurde festgelegt, dass in Gegenwart gewisser Elektrolyte kolloidale Lösungen im allgemeinen nicht existenzfähig sind. Die Erfahrungen wurden experimentell und theoretisch[2] weiter ausgebildet und führten zu dem Ergebnis, dass wir es hier mit elektrostatischen Wirkungen der Ionen zu tun haben.

Zur Zeit, wo man sich hauptsächlich mit dem Studium der Hydrosole beschäftigte und kolloidale Lösungen nur auf

[1] vergl. G. BODLENIDER. Göttinger. Nachr. 7, 267—76 (1893).
[2] J. BILLITZER, Zeitschr. für phys. Chem. 45, 307 (1903). 51, 130 (1905).

Digitized by Google

rein chemischen Wegen herstellen konnte, erwies sich die elektrische Theorie von BILLITZER wenigstens bei den anorganischen Kolloiden als sehr geeignet, die Koagulationserscheinungen zu erklären. Nach dem Entdecken der elektrischen Kolloidsynthese von BREDIG[1] und Weiterausbilden derselben von mir[2] bis zu einem allgemein brauchbaren Verfahren zur Herstellung kolloidaler Zerteilungen der verschiedensten Stoffen in beliebigen Lösungsmitteln, haben wir jedoch viele Erscheinungen kennen gelernt, die, wenn auch keineswegs mit der Theorie von BILLITZER in direktem Widerspruch stehen, jedoch von dieser Theorie nicht völlig erklärt werden können. Die Versuche zur Bereitung kolloidaler Lösungen auf chemischem Wege führten zu keiner allgemeinen Herstellungsmethode, und wenn die Bemühungen, einen gewissen Stoff kolloidal zu zerteilen, scheiterten, so wurde dies im allgemeinen auf das Konto der ungeeigneten Versuchsbedingungen geschrieben. In dem Masse aber, wie man kolloidale Gebilde in verschiedenen Lösungsmitteln kennen lernte, entstand die Frage, ob und inwieweit die Natur des Lösungsmittels und des zerteilten Stoffes für die Existenzfähigkeit der kolloidalen Zerteilungen massgebend sei. Die Theorie folgte der Erfahrung Schritt für Schritt und suchte durch eine Reihe ad hoc ersonnener Hilfshypotesen die wichtigsten Ergebnisse des sich immer reichlicher anhäufenden Beobachtungsmaterials zu erklären. So erschien eine sehr geistreiche, kontaktelektrische Theorie von PERRIN[3], die bei der Erklärung der Stabilität und Koagulation kolloidaler Lösungen die Bedeutung des Lösungsmittels in Erwägung zog. PERRIN hebt besonders hervor, dass alle solbildenden Flüssigkeiten — konc. Schwefelsäure, Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, Glycerin, Aceton — eine abnorm hohe Dielektricitätskonstante[4] besitzen und folglich auch ein grosses Ionisationsvermögen aufweisen. Er glaubt deshalb folgenden Satz als wahrscheinlich aussprechen zu können: nur die ionisierenden Flüssigkeiten liefern stabile kolloidale Lösungen, so dass z. B. die Her-

[1] Zeitschr. für angew. Chem. 1898, 951. Zeitschr. für physikal. Chem. 32, 127 (1902).

[2] THE SVEDBERG, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 3616 (1905); 39, 170[illegible] (1906). Arkiv f. Kemi utg. af Kungl. Svenska Vetensk. Akad., Stockholm Bd 2 N:o 14: Bd 2 N:o 21; (1905, 1906).

[3] J. PERRIN C. rend. 137, 564—66 (1903); Journ. de Chimie phys. 190[illegible] N:o 10 p. 607. 1905 p. 51.

[4] Schwefelsäure = 95, Wasser = 80, Glycerin = 55, Methylalkohol = 3[illegible] Aethylalkohol = 25, Aceton = 21.

Digitized by Google

stellung einer stabilen kolloidalen Zerteilung in einem Lösungsmittel, das eine Dielektricitätskonstante < 20 (D. k. für Aceton = 21) hat, nicht gelingen würde. Wir besassen zur Zeit des Auftauchens dieser Theorie kein direktes Mittel, um deren Richtigkeit an Hand der Erfahrung prüfen zu können. Die damaligen Erfahrungen liessen sich in der Tat recht gut durch die PERRIN'sche Theorie erklären. Die endgültige Entscheidung wurde erst möglich, nachdem man mit Hilfe meiner Methode im Stande war, elektrische Metallzerstäubung in beliebigen Flüssigkeiten zu realisieren.

Der Satz von PERRIN konnte nun durch Ausführung derartiger Zerstäubungsversuche in Flüssigkeiten, die nach PERRIN stabile kolloidale Lösungen nicht liefern konnte der direkten Prüfung unterzogen werden. Ich habe solche Versuche angestellt und gefunden, dass der Satz von PERRIN keine allgemeine Gültigkeit besitzt und dass also die Dielektricitätskonstante des Lösungsmittels nicht von einschneidender Bedeutung für die Stabilität einer kolloidalen Lösung zu betrachten ist. Ich führe hier einige Beispiele an.

Platin liefert bei Zimmertemperatur (17° C)

stabile Zerteilungen in:		instabile Zerteilungen in:	
Amylacetat	Dk = 4,81	*Aethyläther*	Dk = 4,37
Aethylacetat	Dk = 6,11	*Chloroform*	Dk = 5,20
Amylalkohol	Dk = 15,9	*Aethylalkohol*	Dk = 26,8
Isobutylalkohol	Dk = 18,9	*Methylalkohol*	Dk = 35,4
Aceton	Dk = 21,8		
n-Propylalkohol	Dk = 22,5		
Wasser	Dk = 81,7		

* * *

Die Stabilität ist ferner, wie ich schon[1] hervorgehoben habe, in hohem Grade von der Natur des zerteilten Stoffes abhängig, ohne dass ich dafür irgend welches Gesetz festlegen konnte. Da inzwischen der englische Forscher BURTON[2] versucht hat, ein derartiges allgemeines Gesetz aufzustellen, ohne, wie es scheint, meine diesbezüglichen Beobachtungen zu kennen, sehe ich mich veranlasst, hier etwas näher auf seine Erörterungen einzugehen.

[1] loc. cit.
[2] Phil. Mag. april 1906, p. 425.

Digitized by Google

Er arbeitet mit BREDIGS Methode und findet durch elektrische Überführungsversuche:

Pt, Au, Ag — geladen, stabil in H_2O, CH_2 $(COOC_2H_5)_2$;
» + geladen, instabil » $CH_3 . OH$, $C_2H_5 . OH$;
Pb, Sn; Zn + geladen, stabil » $CH_3 . OH$, $C_2H_5 . OH$, H_2O;
» — geladen, instabil » CH_2 $(COO C_2 H_5)_2$.

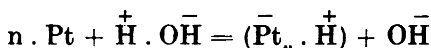
Aus diesen Versuchen zieht er folgende Schlüsse:

1. In Wasser $(\overset{+}{H} . \overset{-}{OH})$ können zwei Klassen kolloidaler Lösungen bestehen, dessen Partikeln positiv resp. negativ geladen sind.

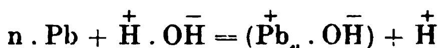
2. Substituiert man $\overset{+}{H}$ durch Alkyle, so dass die Alkohole entstehen, so scheint die Flüssigkeit das Vermögen zur Bildung kolloidaler Lösungen mit negativen Partikeln verloren zu haben.

3. In Aethylmalonat, das ein jonisierbares $\overset{+}{H}$ enthält, können nur kolloidale Lösungen mit negativ geladenen Partikeln bestehen.

Zur Erklärung dieses Verhältnisses nimmt BURTON an, dass die Kolloidbildung in folgender Weise zu Stande kommt:



$$n . Pt + \overset{+}{H} . \overset{-}{OH} = (\overset{-}{Pt}_n . \overset{+}{H}) + \overset{-}{OH}$$



$$n . Pb + \overset{+}{H} . \overset{-}{OH} = (\overset{+}{Pb}_n . \overset{-}{OH}) + \overset{+}{H}$$

Wir haben es nach seiner Meinung mit einer Art chemischer Verbindungen zu tun. Die negativen Metalle (Pt, Au, Ag) sollen nur in Flüssigkeiten, deren Molekül ein ionisierbares Wasserstoffatom enthält, als kolloidale Lösung existenzfähig sein, die positiven Metalle (Pb, Sn, Zn) nur in Medien, die Hydroxylionen enthalten, bestehen können.

Die Konsequenzen, die aus dieser Theorie gezogen werden können, sind indessen nicht mit den wirklichen Verhältnissen übereinstimmend. So ist z. B. das negative Platin stabil in n-Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Isoamylalkohol, trotz den in diesen Lösungsmitteln vorkommenden Hydroxylionen, ferner in Aceton, Aethylacetat und Amylacetat. Die ausgesprochen negativen Elemente Kohlenstoff und Silicium lassen sich in den höheren Alkoholen gleichfalls zu stabilen Zerteilungen zerstäuben. Die positiven Metalle brauchen nach BURTON für ihre Stabilität die Gegenwart von Hydroxylionen; jedoch liefern sie (Pb, Sn, Zn) stabile Lösungen in Aethyl-

Digitized by Google

acetat und Aceton. Wie verwickelt diese Erscheinungen sind, erhellt sich besonders aus dem Verhalten von La und Ce. Ersteres ist in Isobutylalkohol instabil, letzeres stabil. Auch bei den naheverwandten Elementen Pt, Pd, Ir beobachtet man ein ähnliches Verhältnis:[1] Pt und Pd liefern stabile Isobutylalkosole, Ir nicht.

Hier dürfen also erst nach kritischer Durchmusterung eines grossen Beobachtungsmaterials allgemeine Schlüsse gezogen werden.

* * *

Bei der Beurteilung der Stabilität einer kolloidalen Lösung ist man geneigt, der Viskosität des Lösungsmittels eine gewisse Bedeutung zuzuschreiben. Dieser Gedanke ist meines Wissens zuerst von J. Stark[2] ausgedrückt worden. Er weist auf die Arbeiten von Arrhenius[3] hin, und sagt: »Sv. Arrhenius hatte schon 1887 bei Messungen über die innere Reibung von Gemischen gefunden, dass die innere Reibung des Wassers durch den Zusatz von Nichtelektrolyten vergrössert wird, dass dagegen ein Zusatz von einem Elektrolyten die innere Reibung um so mehr verringert, je grösser die Leitfähigkeit des Zusatzes ist. Dieses von Arrhenius gefundene Resultat ist zweifellos zur Erklärung der Pseudofällung mit heranzuziehen. — — — Wenn nun auch die von Thoulet[4] und Arrhenius nachgewiesenen Erscheinungen an der Pseudofällung mithelfen so scheint mir diese und vor allem die Flockenbildung doch noch nicht genügend erklärt zu sein.» Nach meinen Untersuchungen[5] über die Eigenbewegung der Kolloidteilchen wissen wir, dass die freie Weglänge mit abnehmender Viskosität längs einer hyperbelähnlichen Kurve zunimmt. Die Annahme liegt recht nahe, dass bei allzukleiner Viskosität kolloidale Lösungen infolge der lebhaften Bewegung der Teilchen nicht existenzfähig sind. Wie ich mit einigen Zahlenangaben zeigen werde, scheint dies indessen nicht zuzutreffen. Vielleicht ist dies dem Umstand zuzuschreiben, dass die Geschwindigkeit der Eigenbewe-

[1] The Svedberg loc. cit.
[2] Ann. d. Phys. 68, 119 (1899).
[3] Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 285—298 (1887).
[4] Compt. rend. 99, 1072—1074 (1884).
[5] Zeitschr. f. Elektrochemie Nr. 47. 1906

Digitized by Google

gung der Teilchen in verschiedenen Lösungsmitteln merklich dieselbe ist,[1] unabhängig von der Grösse der Amplitude und der Viskosität der Flüssigkeit.

Aethyläther besitzt eine sehr geringe Viskosität. bei 20° C ist $\eta . 10^3 = 2{,}36$ c. g. s. Einheiten. So ist auch bei Zimmertemperatur kein stabiles Aethylätherosol zu bekommen.[2] Aethylacetat hat $\eta . 10^3 = 3{,}60$ bei 20° C und liefert sehr stabile Lösungen. Mit wachsender Temperatur verkleinert sich die Viskosität und bei einer gewissen Temperatur wird sie gleich derjenigen des Aethers. Nach den Messungen von HEYDWEILLER[3] sowie THORPE und RODGER[4] ist nun die Beziehung zwischen Temperatur und Viskosität für Aethyläther und Aethylacetat bis zu 100° resp. 190° bekannt. Es ergiebt sich daraus, dass Aethylacetat bei 86° die Viskosität des 20-gradigen Aethyläthers annimmt. Wäre eine kolloidale Lösung bei der Viskosität des 20-gradigen Aethyläthers nicht mehr existenzfähig, so würde ein Aethylacetatosol über 86° auch nicht bestehen können. Um dies zu prüfen, wurde Platinaethylacetatosol in ein Jenaer Glasrohr eingeschmolzen und im Glycerinbade vorsichtig erhitzt. Die Temperatur wurde bei 78°—80° eine Stunde. bei 89°—100° zwölf Stunden und bei 125° eine Stunde konstant gehalten. Trotz dieser andauernden Erhitzung bei solchen bedeutend über 86° liegenden Temperaturen trat Koagulation nicht ein. Gegen diesen Versuch konnte der Einwand erhoben werden, dass Flüssigkeiten so verschiedener Natur wie Aethyläther und Aethylacetat nicht unmittelbar mit einander verglichen werden können. Ich habe deshalb auch zwei Glieder einer homologen Reihe, nämlich Aethylalkohol und n-Propylalkohol, untersucht. Das Platinaethylalkosol ist bei Zimmertemperatur instabil, der Platinnormalpropylalkosol stabil. N-Propylalkohol bekommt bei 48° eine Viskosität gleich derjenigen des 20-gradigen Aethylalkohols.[5] Trotz stundenlanger Erhitzung bei 125° konnte das Sol nicht zur Koagulation gebracht werden. Der besseren Übersichtlichkeit wegen habe ich einige Zahlenwerte in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

[1] THE SVEDBERG loc. cit (Zeitschr. f. Elektrochemie).
[2] THE SVEDBERG Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 39, 1705 (1906).
[3] Ann. d. Phys. 55, 561 (1895); 59, 193 (1896).
[4] Phil. Trans. 185 II 397 (1895).
[5] nach THORPE AND RODGER (siehe LANDOLT u. BÖRNSTEINS Tabellen 3. Auf. s. 79.)

Digitized by Google

t°	Viskosität des Lösungsmittels in $\eta . 10^3$ c.g.s			
	Aethyläther	Aethylacetat	Aethyl-alkohol	n. Propyl-alkohol
20°	2,360	3,601	11,92	22,55
48°	—	3,314	7,24	11,92
86°	—	2,360	—	5,26
125°	—	1,717	—	—

Die Viskosität des Lösungsmittels kann also für die Beständigkeit der kolloidalen Zerteilungen nicht von besonderer Bedeutung sein.

* * *

Möge das Gesagte zeigen, wie weit wir noch von einer erschöpfenden Theorie der Kolloide entfernt sind — müssen wir doch auf diesem Gebiete mit ganz besonderer Vorsicht vorgehen, um nicht auf Irrwege zu geraten und zu sich widersprechenden Resultaten zu gelangen. Vielleicht sind in den skizzierten Theorien einzelne Wahrheiten versteckt, und sicherlich werden die jedenfalls sehr interessanten Erwägungen von PERRIN und BURTON für die künftige Forschung von Nutzen sein, obgleich gegenwärtig keine allgemeinen Schlüsse daraus gezogen werden können.

Schliesslich will ich noch darauf hinweisen, dass, wenn es auch bei dem heutigen Stand der Forschung kaum gelingen wird, allgemein gültige Gesetze für die Stabilität der kolloidalen Lösungen aufzustellen, doch einzelne Faktoren existieren, die die Stabilität in hohem Grade beeinflussen, und deren genaue Erforschung unsere Kenntnis gewiss am besten fördern dürfte. Ein derartiger Faktor ist z. B. die von BILLITZER, LOTTERMOSER u. A. mit so grossem Erfolge studierte Ionenwirkung, ein anderer liegt in dem von mir beobachteten specifiken Einfluss der Temperatur.[1] Bei der Darstellung der kolloidalen Alkalimetalle habe ich mich schon dieses Umstandes bedient. Wie Versuche mit anderen Metallen z. B. Platin gezeigt haben,

[1] THE SVEDBERG loc. cit.

Digitized by Google

ist die Stabilität in diesem Falle nicht oder wenigstens nicht ausschliesslich durch eine eventuell verminderte Reaktionsfähigkeit der unvermeidlichen Verunreinigungen des Lösungsmittels bei tiefen Temperaturen zu erklären. Es existieren vielmehr, wie es scheint, für die verschiedenen Sole hinsichtlich der Temperatur gewisse kritische Punkte, über die hinaus erstere nicht stabil sind. Darüber hoffe ich demnächst berichten zu können.

Uppsala, Chemisches Universitätslaboratorium, Okt. 1906.



Tryckt den 17 januari 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 31.

Fermentative Spaltung von Dipeptiden.

Von

HANS EULER.

Mitgeteilt am 14. November 1906 durch S. ARRHENIUS.

Nachdem E. FISCHER und E. ABDERHALDEN festgestellt hatten, dass eine Anzahl von abiureten Polypeptiden durch Pankreassaft nicht verdaut werden, zeigte ganz neuerdings E. ABDERHALDEN mit YUTAKA TERUUCHI[1] und A. SCHITTENHELM[2] dass die durch Pankreassaft nicht angreifbaren Peptide von Erepsin, dem von O. COHNHEIM zuerst aus der Darmschleimhaut gewonnenen Ferment, gespalten werden.

Die letzteren wichtigen Arbeiten veranlassen folgende vorläufige Mitteilung meiner schon früher angestellten Untersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Dipeptidspaltung, welche an anderer Stelle bald ausführlicher und im Zusammenhang mit der einschlägigen Trypsinlitteratur wiedergegeben werden wird.

Auch für das Studium der chemischen Dynamik der Trypsinwirkung ist die Anwendung der von E. FISCHER dargestellten Dipeptide von grösstem Vorteil. Während früher bei den Messungen[3] an so schlecht definierten Produkten wie Witte-Pepton oder an so komplizierten Körpern wie Gelatine eine Menge unbekannter gleichzeitig vorlaufender Reaktionen zu einem chemisch quantitativ und qualitativ undefinierten End-

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 49. 1.
[2] Zeitschr. physiol. Chem. 49. 26.
[3] Hier ist nicht von solchen in heterogenem System, also nach METT's Methode ausgeführten, die Rede. Bei diesen wird ja der zeitliche Verlauf stark durch die Diffusionsgeschwindigkeit beeinflusst.

Digitized by Google

zustand führten, kann erst jetzt, wo in den Dipeptiden ein einheitliches Substrat bekannter Konstitution gewonnen ist, dessen Spaltung in einer Reaktion erster Ordnung besteht, die physikalische Chemie der Verdauung auf eine sichere Grundlage gestellt werden.

Von den Dipeptiden welche nach FISCHER und ABDERHALDEN[1] durch Pankreassaft zerlegt werden, habe ich das Alanylglycin als Versuchsmaterial gewählt. Ich kann angeben dass Pankreassaft, — ich verdanke denselben der Güte von Herrn Prof. PAWLOW — welcher in der üblichen Weise aktiviert wurde, Alanylglycin innerhalb ziemlich weiter Grenzen asymmetrisch nach den Gesetzen zerlegt, welche die Theorie für katalytische Reaktionen 1. Ordnung fordert; innerhalb gewisser, vom Konzentrationsverhältnis Ferment: Dipeptid abhängiger Grenzen ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Enzymkonzentration.

Zur genaueren Verfolgung der Reaktionsgesetze der tryptischen Verdauung ist die Anwendung eines optisch aktiven Dipeptids wünschenswert. Die Messungen an einem solchen, *d*-Alanyl-*d*-Alanin sollen in Gemeinschaft mit Herrn E. ABDERHALDEN ausgeführt werden, welcher bereits auf die Bedeutung der optisch aktiven Dipeptide für das Studium der tryptischen Verdanung hingewiesen hat. Zeitschr. physiol. Chem. 47, 365. Anm.

Beim Arbeiten mit käuflichem Pankreatin (Rhenania) hatte sich indessen ergeben, dass die Spaltung durch daraus hergestellte Extrakte ausserordentlich viel rascher erfolgte als durch Pankreassaft und ferner dass Dipeptide wie *dl*-Leucylglycin, welche von letzterem nicht angegriffen werden, von Pankreatinextrakt gespalten werden. Die Annahme eines besonderen Enzyms im Herstellungsmaterial des Pankreatins lag sehr nahe[1], und die Vermutung dass hier das von COHNHEIM entdeckte Erepsin wirksam war, bestätigte sich, als ich Glycerinextrakte aus der mechanisch abgeschabten Schleimhaut des Dünndarms des Schweines herstellte. Zusatz von 1 ccm dieses Extraktes zu 50 cc einer Dipetidlösung bewirkte bei 37° halbe Spaltung in etwa einer Stunde. Durch partielle Fällung des Glycerinextraktes mit absolutem Alkohol und Verreiben

[1] E. FISCHER und ABDERHALDEN hatten bereits beobachtet, dass Leucylalanin, welches gegen frischen Pankreassaft ganz beständig ist, von Pankreatin partiell gespalten wird. (Diese Ber. 37. 3103).

Digitized by Google

des Niederschlages mit Alkohol und Äther wird ein wochenlang vollkommen unverändertes Erepsinpräparat erhalten, das in Wasser so gut wie vollständig löslich ist und pro Gramm Trockensubstanz auch auf solche Dipeptide, welche von Pankreassaft angegriffen werden, ausserordentlich viel stärkere Wirkung ausübt als dieser.

Dieses Dipeptid spaltende Ferment wurde sodann in Pflanzenteilen aufgesucht und zwar fiel die Wahl auf keimende Lupinensamen, wo die stärkste Eiweissspaltung zu erwarten war. Lupinensamen wurden nach 48 stündigem Keimen bei 30° direkt ausgepresst. Aus 50 cc Pressaft wurde durch Zusatz von 10 cc Alkohol die Hauptmenge der Eiweisskörper gefällt. Sodann wurde das Filtrat noch in 2 Fraktionen mit Alkohol gefällt. Die Fällung aus 60%-igem Alkohol erwies sich als nicht erheblich weniger wirksam als das aus Darmschleimhaut gewonnene. Nicht ganz so wirksam waren Präparate aus Raps- und Erbsensamen.

Einstweilen hat bereits E. Abderhalden mit Y. Teruuchi mitgeteilt (l. c.), dass Dipeptide durch Presssäfte von Leber und Rindermuskel gespalten werden und hat die Spaltprodukte isoliert. Ebenso haben Abderhalden und Schittenhelm gezeigt, dass Leucylglycin durch Presssaft aus keimenden Lupinensamen die gleiche Spaltung erleidet.

Beim racemischen Leucylglycin, dem am leichtesten rein darzustellenden Dipeptid, werden, wenn auch mit sehr verschiedener Geschwindigkeit, die beiden optischen Antipoden durch Erepsin angegriffen. Hierdurch wird in manchen Fällen der Reaktionsverlauf kompliziert; auf die Spaltung einer aktiven Komponente durch Erepsin werden Herr E. Abderhalden und ich zurückkommen.

Von dieser Komplikation wird man unabhängig bei Anwendung von Glycylglycin als Substrat. Die bisher mit diesem Dipeptid gewonnenen Resultate sollen hier mitgeteilt werden.

Versuchsanordnung.

In dem stets auf 37° gehaltenen Thermostaten wurden die Lösungen des mit den angegebenen Mengen Alkali versetzten Glycylglycins[1] mit dem stets vorher gelösten Erepsin-

[1] Dasselbe war nach der Vorschrift von E. Fischer und Fourneau (Ber. d. d. chem. Ges. 34. 279) dargestellt unter Anwendung der von Fischer kürzlich (Ber. d. d. chem. Ges. 39. 2930) angegebenenen Modifikation.

Digitized by Google

präparat gemischt. Wenige Minuten später erfolgte die erste Messung, welche folgendermaassen ausgeführt wurde: In ein ARRHENIUS'sches Widerstandsgefäss werden 5 bezw. 2,5 cc der Reaktionsflüssigkeit zu 10 bezw. 5 cc einer vorher gekühlten Natronlauge pipettiert, deren Konzentration je nach den Umständen 0,04—0,10 norm. war, worauf die elektrische Leitfähigkeit der Mischung unmittelbar bei 18° gemessen wurde. Der Endwert, also der Leitfähigkeitswert, welcher erreicht wird, wenn das Glycylglycin vollständig gespalten ist, wurde ausgehend von entsprechend konzentrierten Glykokollösungen besonders bestimmt. In der hierdurch ermöglichten sicheren Kenntnis des Endwertes scheint mir einer der Hauptvorzüge der Dipeptide als Substrate der Trypsin- und Erepsinspaltungen zu liegen. Es wurde ferner noch eingehend festgestellt. dass die Abnahme der Leitfähigkeit proportional der Abnahme der Peptidkonzentration ist[1]. Die direkt abgelesenen Widerstände variirten im Verlauf eines Versuches je nach den Konzentrationsbedingungen zwischen 60 und 120 % ihres Wertes; die absoluten Werte schwankten meist zwischen 50 und 150 Ohm und konnten mit $^1/_5$ % Genauigkeit abgelesen werden. Durch die beschriebene Versuchsanordnung wird eine grössere Änderung der Leitfähigkeit während der Reaktion erzielt, als bei direkter Messung der reagirenden Flüssigkeit. In vielen Fällen ist die Methode schärfer, d. h. erlaubt kleinere Effekte festzustellen, als die optische Methode.

Was die Herstellung der Erepsinpräparate betrifft, so wurden in zwei Portionen 30 m. Dünndarm von Schweinen unmittelbar nach dem Schlachten mechanisch gereinigt, mit Wasser abgespült, zerschnitten und mit Glycerin während eines Tages extraktiert. Dieser Extrakt (A) schied allmählich

[1] Der Nachweis dieser Proportionalität,, welche die Grundlage für alle weiteren Berechnungen bildet ist bei den früheren Arbeiten, welche mit der Leitfähigkeit die tryptische oder peptische Verdauung verfolgt haben nicht erbracht worden. Trotzdem kann diese Proportionalität nicht einmal als wahrscheinlich bezeichnet werden. Die Leitfähigkeit wird sowohl durch das verschwindende Ausgangsmaterial als durch fast alle auftretenden höheren Spaltprodukte sowie durch Albumosen, Peptone, Peptide und Aminosäuren beeinflusst, welche in einer grossen Zahl von nebeneinander verlaufenden Reaktionen entstehen. Deswegen befremdet es auch den Chemiker zu hören, dass hier eine monomolekulare Reaktion vorliegt. Es darf wohl kaum von vornherein angenommen werden, dass gerade diejenige Spaltung bezw. die Spaltungen welche für die Zerfallsgeschwindigkeit massgebend sind auch die Leitfähigkeit vorwiegend beeinflussen. Bei der mangelhaften Kenntnis welche wir vom Zerfall höherer Eiweisskörper haben. werden wir also die für den zeitlichen Verlauf dieses Zerfalls aufgestellten Formeln einstweilen als empirische Interpolationsformeln aufzufassen haben.

Digitized by Google

Eiweisskörper als Bodensatz ab, behielt aber seine starke Wirksamkeit wochenlang beinahe unverändert bei. Aus diesem Extrakt wurden durch partielle Fällung entweder mit wasserfreiem Aceton oder mit absolutem Alkohol und Aether dauerhafte und sehr wirksame, in Wasser so gut wie vollständig lösliche Erepsinpräparate als staubtrockene Pulver erhalten.

Resultate.

Zunächst ergab sich, dass die Spaltungsgeschwindigkeit des Glycylglycins durch Erepsin in hohem Grad von der Alkalinität der Lösung abhängig ist. Siehe Tab. A. p. 9.

Tab. 1.

$^1/_{10}$ n Glycylglycin. 5 g Erepsinpulver in 100 cc.

Alkali Konzentration	0	0.04	0,05	0,075	0,10
Reaktionskonstante × 1000	< 0,05	7,0	6,2	2,6	0,2

1. Die Alkalinität ist in dieser und allen folgender Ta-ellen durch die Normalität des gesammten Na ausgedrückt. ie wirkliche Alkalinität, also die Konzentration der freien ase ist in allen Fällen sehr viel geringer, da der grösste eil zur Neutralisation des Glycylglycins verbraucht wird. ch habe zur Ermittlung des in der Lösung vorhandenen eien Alkalis die Stärke des Glycylglycins und im Anschluss aran auch des Leucylglycins und des Alanylglycins als Säu-n und Basen gemessen.

Die Untersuchung geschah durch Messung der Leitfähig-iten von Lösungen, welche gleiche Aequivalente Peptid und lzsäure bezw. Peptid und Ammoniak enthielten.

Tab. 2.

Mischung gleicher Raumteile von:	Temp.	$\varkappa$
0.10 n. Glycylglycin + 0,10 n NH_3	18°	0,00311
	25	0,00359
0.04 n. Glycylglycin + 0,04 n NH_3	18	0,001310
	25	0,001520
0.04 n Glycylglycin + 0,04 n HCl	18	0,00272
	25	0,00314

Digitized by Google

Tab. 3.

Mischung gleicher Raumteile von:	Temp.	$\varkappa$
0,10 n. Leucylglycin + 0,10 n NH_3	18°	0.002925
	25	0.00339
0,04 n. Leucylglycin + 0,04 n NH_3	18	0,00123
	25	
0,10 n. Leucylglycin + 0,10 n HCl	18	0,00510
	25	0,00590
0,04 n. Leucylglycin + 0,04 n HCl	18	0,00250
	25	0,00286

Tab. 4.

Mischung gleicher Raumteile von:	Temp.	$\varkappa$
0,04 n. Alanylglycin + 0,04 n NH_3	18	0,00130
	25	0,00150
0,04 n. Alanylglycin + 0.04 n HCl	18	0,00261
	25	0,00301

Tab. 5.

Mischung gleicher Raumteile von:	Temp.	$\varkappa$
0,10 n. NH_3 + H_2O	18	0,000226
	25	0,000271
0,04 n. NH_3 + H_2O	18	0.000150
	25	0,000186
0,10 n. HCl + H_2O	18	0,0180
	25	0,0201
0,04 n. HCl + H_2O	18	0,00734
	25	0,00811

Aus diesen Beobachtungen[1] ergeben sich die folgenden Konstanten für 25° welche mit denen der entsprechenden Aminosäuren zusammengestellt sind:

[1] Aus den Leitfähigkeitswerten für die Mischung: 0,10 n. Dipeptid + 0,10 n HCl konnten wegen zu kleiner Hydrolyse die Werte K_B nicht berechnet werden. Es sind später überhaupt grössere Verdünnungen zu wählen.

Digitized by Google

Tab. 6.

Amphot. Elektrolyt	K_S	K_B
Glycylglycin	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{11}$
Leucylglycin	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{11}$
Alanylglycin	$1,8 \cdot 10^{8}$	$2 \cdot 10^{-11}$
Glykokoll	$1,9 \cdot 10^{-10}$	$5,1 \cdot 10^{12}$
Leucin	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$
Alanin	$1,8 \cdot 10^{10}$	$2.7 \cdot 10^{-12}$

Es lässt sich also berechnen, dass in den angewandten alkalisierten Glycylglycinlösungen die Konzentration des *freien* Alkalis nicht mehr als 0,0002, meistens 0,00001 g Mol./Liter betrug. Wie ersichtlich liegt das Optimum der Alkalinität bei viel kleineren Alkalikonzentrationen als bei den bis jetzt angestellten Trypsinversuchen. Vergl. A. KANITZ, Zeitschr. physiol. Chem. 37.

2. Es wurde festgestellt, dass die Spaltung des Glycylglycins eine Reaktion erster Ordnung ist und dass die entsprechenden Geschwindigkeitskoeffizienten K unter günstigen Jmständen bis zum Ablauf der halben Reaktion wirklich constant bleiben. Siehe z. B. Tab. A. pag. 9. In den meisten Fällen tritt schon nach etwa 1/2 Stunde eine starke Abnahme er Reaktionsgeschwindigkeit ein. Dies beruht bei den hier ngegebenen Versuchen in erster Linie auf der Zerstörung es Erepsins; dieselbe erfolgt umso schneller, je mehr freies lkali sich in der Lösung befindet. Dagegen spielt die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die auftretenden paltprodukte nur eine untergeordnete Rolle, wie aus folgenen Zahlen hervorgeht: (Vergl. Tab. B).

n Glycylglycin; 0,04 n Na 1000 K = 6,1	0,05 n Glycylglycin; 0,2 n Glykokoll 0,04 n Na 1000 K = 6,2
n Glycylglycin; 0,05 n Na 1000 K = 6,6	0,1 n Glycylglycin; 0,2 n Glykokoll 0,05 n Na 1000 K = 5,8

3. Wie auch aus den eben angegebenen Konstanten erhtlich, ist die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentran des Peptids nur wenig abhängig. Diese Unabhängigkeit t indessen nur für gewisse Konzentrationsverhältnisse Fernt: Substrat. Bei kleiner Fermentmenge steigt die Reaknsgeschwindigkeit mit steigender Substratkonzentration.

Digitized by Google

0,1 n Glycylglycin; 0,04 n Na	0,2 n Glycylglycin; 0,05 n Na
1000 K = 0,35	1000 K = 0,55

Da wie oben erwähnt, hier auch noch die Konzentration des freien Alkalis die Reaktionsgeschwindigkeit in hohem Maasse beeinflusst, so ist der Einfluss der Substratkonzentration recht schwierig aufzuklären und sind weitere Versuche notwendig. Es scheint, dass nur das Alkalisalz des Peptids der Spaltung unterliegt.

4. Was schliesslich den Einfluss der Fermentkonzentration betrifft so kann gesagt werden, dass in den meisten der untersuchten Konzentrationsverhältnisse die Reaktionsgeschwindigkeiten proportional der Enzymkonzentration waren. Die SCHÜTZ-BORISSOW'sche Regel erwies sich in keinem Falle gültig. Ich führe folgende Zahlenbeispiele an (vergl. Tab. C).

Erepsinkonzentration:	5	4	3	2
1000 K:	6,5	5,4	4,3	2,8

Bei kleinen Fermentkonzentrationen, besonders bei Anwendung schwacher Pankreatinpräparate, steigt K viel schneller als die Fermentkonzentration.

Bei relativ grossen Fermentkonzentrationen treten allerdings Abweichungen von der Proportionalität im Sinne der SCHÜTZ'schen Regel ein; indessen wurden bei diesen innerhalb weniger Minuten verlaufende Reaktionen die Versuchsfehler zu gross, als dass Schlüsse aus diesem Zahlenmaterial gezogen werden könnten.

Zusammenfassend kann auf die allgemeine Analogie zwischen der Wirkung des Trypsins und des Erepsins hingewiesen werden. In Hinblick auf obige Resultate dürfte sich eine erneute Prüfung der SCHÜTZ'schen Regel bei der Einwirkung des Trypsins und zwar auf Peptone oder Albumosen empfehlen. Die Vermutung scheint naheliegend, dass das Gleichgewicht zwischen Trypsin und Alkali für die Reaktionsgeschwindigkeit ausschlaggebend ist.

[1] Da das Verhalten des Erepsins wie das anderer Fermente von der absoluten Wirksamkeit der Lösung abhängt, so dürfte es sich empfehlen, um verschiedene Resultate vergleichbar zu machen, eine Normalwirkung festzulegen. Als Normalpräparat könnte etwa ein solches bezeichnet werden, welches in 5 %-iger Lösung Glycylglycin oder ein optisch aktives Dipeptid in 1 Stunde zur Hälfte spaltet.

Digitized by Google

Tab. A.[1]

0,10 n Glycylglycin. 5 g Erepsinpulver in 100 cc. Lösung.

a.

0,04 n Na.

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	920	—
7	819	7,20
15	721	7,08
22	649	6,88
30	579	6,70

b.

0,05 n Na.

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	935	—
10	806	6,46
17	739	6,00
25	654	6,18
30	622	5,90

c.

0,075 n Na

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	970	—
10	908	2,80
20	860	2,62
30	822	2,39

d.

0,10 n Na

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	990	—
60	968	0 24
120	945	0,17

Tab. B.

a.

0,10 n Glycylglycin 0,04 n Na.

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	955	—
8	852	6,25
16	766	6,00
25	678	5,95

0,20 n Glycylglycin; 0,05 n Na.

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	1860	—
6	1692	6,9
12	1545	6,7
20	1376	6,55
30	1210	6,2

b.

0,05 n Glycylglycin: 0,10 n Glykokoll 0,04 n Na.

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	480	—
10	414	6,40
18	372	6,20
27	329	6,08

0,10 n Glycylglycin; 0,2 n Glykokoll; 0,05 n Na.

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	900	—
6	829	5,9
12	767	5,8

[1] In dieser und den folgenden Tabellen sind neben den Zeiten unter 1000 (a—x) die mit 1000 multiplizierten wirklichen Konzentrationswerte des Glycylglycins angegeben. K bedeutet die Reaktionskonstante 1. Ordnung.

Digitized by Google

Tab. C.

0,10 n Glycylglycin, 0,04 n Na.

a.

5 g Erepsinpräp. in 100 cc.

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	930	—
7	837	6,54
13	763	6,60
20	690	6,48
28	620	6,30
36	550	6,33

b.

4 g Erepsinpräp. in 100 cc.

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	950	—
8	861	5,36
15	788	5,42
25	696	5,40
36	617	5,21
43	579	5.00

c.

3 g Erepsinpräp. in 100 cc

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	948	—
10	856	4.43
17	807	4,12
24	744	4,38
35	676	4,20

d.

2 g Erepsinpräp. in 100 cc.

Minuten	1000 (a—x)	1000 K
0	980	—
10	915	2,98
20	861	2,81
32	809	2,60
41	760	2,70

Tryckt den 18 januari 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 32.

Bidrag till kännedomen om holmium

af

ABRAHAM LANGLET.

Meddelad den 14 november 1906 af O. PETTERSSON och O. WIDMAN.

Med 1 tafla.

För flere år sedan öfverlämnade prof. Cleve till mig en större kvantitet yttrium-erbiumfraktioner, i hvilka holmium i betydande mängder anrikats. Detta material har jag sedan underkastat ett långvarigt fraktioneringsarbete för att därur afskilja holmiumoxiden och om möjligt uppdela densamma i de komponenter, hvaraf den anses bestå. Ehuru jag ännu efter åratal af arbete är långt från det första målet, äro resultaten af fraktioneringarne dock i och för sig af så pass mycket intresse, att jag ansett mig böra meddela något därom, så mycket nera som jag under större delen af arbetet begagnat mig af en netod, som, mig veterligen, icke förut varit känd eller använd.

Det material jag erhöll härstammade från flere olika fraktioneringsserier och ur olika råmaterial, hvarföre det var i hög rad heterogent, och icke kunde tillsammans förarbetas. Jag ade sålunda från början icke mindre än nio portioner af mycet olika storlek och sammansättning och af delvis okändt urprung. Jag uppräknar dem härnedan tillfogande den bokafsbeteckning, som jag under fraktioneringarnes gång anändt för etiketterande af fraktionerna för att särskilja utingsmaterialen.

A- Fraktion 3 från Cleves fraktionering af erbiumyttriumnitrat genom afdrifning

B- Fraktion 4 af samma material

C- » 5 » » »

D- » 6 » » »

Digitized by Google

Y- Holmiumhaltigt yttriumnitrat, fraktioneradt af Cleve medelst ferrocyankalium (flere fraktioner)
Z- Oxid erhållen genom glödgning af ett såsom holmiumrikt material betecknadt oxalat
E- »Holmiumfraktion B ur erbiumrikt material» (okändt ursprung)
S- »Holmiumfraktion ur erbiumrikt material» (okändt ursprung)
F- »Holmiumrikt nitrat (järnfritt koncentr.)» (okändt ursprung.

På dessa olika utgångsmaterial har jag pröfvat de viktigaste af de metoder, som varit använda för åtskiljande af erbium och yttrium, utan att jag bland den påträffat någon, som fullt lämpat sig för afskiljande af holmium. Jag skall därför endast i korthet redogöra för de metoder, jag slutligen utvalt för de olika portionerna af utgångsmaterialet. Först torde dock lämpligen nämnas något om holmiums allmänna förhållande vid de vanliga fraktioneringsmetoderna, då därom hittills ganska litet varit kändt och publiceradt.

Vid sådana fraktioneringsmetoder, som grunda sig på oxidernas olika aviditet till syror eller på salternas därmed sammanhängande större eller mindre beständighet mot sönderdelning på ett eller annat sätt — afdrifning, fällning med ammoniak etc. — intager holmium enligt samstämmande uppgifter plats mellan erbium och yttrium. Holmiumhydratet är således starkare bas än erbiumhydratet men svagare än yttrium. De af Cleves fraktioner, som erhållits genom afdrifning af nitraten, voro därför allt mera erbiumfria ju lägre atomvikten var. Af de ofvan nämnda fraktionerna var A rikast, D fattigast på erbium (och holmium). Vid partiell fällning med ammoniak fälles således också erbium först, sedan holmium och sist yttrium. Då ytterbiumoxiden är svagare basisk än erbiumoxiden och därför före denna afgår vid fraktionering med »basiska» metoder, äro således de holmiumrika och erbiumfattigare fraktionerna fria från ytterbium. Detta har enligt professor Cleves uppgift varit fallet med allt det material, som ställts till mitt förfogande.

Vid sådana fällningsmetoder, där oxidernas olika aviditet till syror icke spelar någon roll — sådana torde för öfrigt mera sällan komma ifråga; — ferrocyankaliummetoden är ett exem-

Digitized by Google

pel, — är sannolikt holmiums plats olika i olika fall; vid den nämnda metoden faller den före erbium och yttrium.

Vid kristallisationsmetoder af olika slag synes holmium i regel anrika sig i det först utkristalliserade och följes närmast af erbium, under det att yttriumsalterna synas vara betydligt lättlösligare.[1]

Genom användande af omväxlande »basiska» och kristallisationsmetoder har man sålunda i sin makt att omkasta ordningen mellan de nämnda alltid tillsammans förekommande jordarterna. Teoretiskt ligga därför holmiums fraktioneringsförhållanden ganska fördelaktigt, i det att man genom basiska metoder skulle kunna först aflägsna erbium, hvarefter ett skiljande af holmium och yttrium medelst fraktionerad kristallisation borde gå lätt, då mellanleden erbium saknas. Möjligen är detta också den väg, som man slutligen måste gå för att komma till målet. Men praktiskt ställer sig saken vida mindre enkelt. Holmium följer i alla sina förhållanden vida närmare erbium än yttrium. Att medelst fraktionering aflägsna erbium från en holmium-yttriumblandning synes sålunda knappast vara möjligt utan uppoffrande af ojämförligt större delen af holmium.

Då jag hade så många olika utgångsmateriel, utförde jag parallellt med hvarandra flere olika fraktioneringar, hvarvid mycken tid inbesparades vid pröfningarne af metoderna, då flera af dessa äro tidsödande genom den långsamhet, hvarmed t. ex. en fällning afsätter sig.

Fraktionen A uppdelades till en början genom fraktionerad fällning med ferrocyankalium i tre fraktioner A_{+3}, A, och A_{-3}.[2] Mellanfraktionerna A_{+1} och A_{-1} uppdelades på ytterfraktionerna och midtfraktionen. Ehuru metoden förefaller verksam, att döma efter oxidernas färg och lösningarnes spektrum, har jag icke fortsatt med dess användande, då hvarje operation

[1] Undantag göras af etylsulfaten, som enligt URBAIN kristallisera i ordningen yttrium, holmium, erbium.

[2] Vid benämningen af fraktionerna användes här och i det följande systemet att när utgångsmaterialet, t. ex. A, uppdelats genom fällning, kristallisering etc. den *svårlösligare* delen benämdes A_{+1} den lättlösligaste A_{-1}. A_{+1} uppdelas i A_{+2} och A; A_{-1} i A_{-2} och A. Sedan delas A_{+2} i A_{+3} och A_{+1}, A återigen i A_{+1} och A_{-1} samt A_{-2} i A_{-1} och A_{-3}. Liknämnda fraktioner som härstammande från högre fraktioner äro moderlatur och från lägre fällningen eller kristaller förenas för att genom en ny operation delas. Sålunda förekomma eftersedan samma operation genomförts på alla fraktionerna för hvarje gång endast udda eller endast jämna index. Fördelen med detta beteckningssätt ligger bl. a. däri att fraktionens ömsesidiga afstånd från utgångsmaterialet alltid angifves.

Digitized by Google

till följd af fällningens långsamma sjunkande tager allt för mycket tid i anspråk. Filtrering är oanvändbar, då fällningen så godt som obehindradt rinner genom filtrum. Fraktionen A_{+3}, som var holmiumrikast och gaf den mörkaste oxiden, intogs sedan i nedan beskrifna kloridfraktionering. Den lättlösligaste fraktionen A_{-3} visade en så stor försvagning af holmium- (och erbium) banden, att den sattes åsido. Mellanfraktionen A samt fraktionerna B, C och D fraktionerades parallellt med hvarandra genom omkristallisering af nitraten ur salpetersyra af 1,4 sp. v.[1] Metoden visade sig vara af kraftig verkan. De laxfärgade—rosenröda fraktionerna af A blefvo uppåt[2] alltmer gulaktiga, nedåt allt blekare. Vid de andra materialen, som voro vida fattigare på erbium och därför renare ehuru svagare gulaktiga (D var nästan färglöst) framträdde vid fraktioneringen den gula färgen kraftigt och redan vid sjunde fraktionen hade åtminstone C och D en klar om också icke särdeles stark »samariumgul» färg. Med spektroskopet kunde iakttagas en kraftig förstärkning af holmiumbanden och småningom en märkbar försvagning af erbiumbanden. Fraktioneringen af dessa material, hvilka fortsattes till resp. 9, 11 och 15 har sedan tills vidare fått hvila. Jag har ej heller användt denna metod på annat material, då den trots sin obestridligen kraftiga verkan dock är underlägsen den nedan beskrifna kloridmetoden. Nackdelarne ligga i synnerhet i den, närmare kokpunkten, ytterligt snabbt stegrade lösligheten och i benägenheten att bilda öfverkylda lösningar. Man har på grund af den förra omständigheten ytterst svårt att få några moderkristaller kvar olösta.[3] Och utan sådana håller sig allt löst till nära rumstemperatur för att plötsligen stelna. En sådan kristallisation är oduglig och måste göras om. Härigenom blir metoden vid dessa lättlösliga nitrat ganska tidsödande.

På enskilda fraktioner af A har jag pröfvat »oxalatmetoden» dels genom partiell fällning med oxalsyra i salpetersur

[1] Demarcay (Comptes rend.: CXXII, 728) som först beskrifvit denna metod använde syra af 1,54 sp. v. Benedicks (z. f. anorg. Chem. XXII. 396) fann (för gadoliniummaterial) svagare syra af 1,3 sp. v. fördelaktigare. För mitt material var denna syra för utspädd (resp. nitraten för lättlösliga.

[2] Med *uppåt* betecknas i det följande riktning mot *svårlösligare* fraktioner, med *nedåt* riktning mot *lättlösligare*.

[3] Till och med om man, sedan t. ex. ungefär en tiondel återstar olöst, aflyfter kolfven från elden och afkyler den genom neddoppning i kallt vatten går ofta allt i lösningen.

Digitized by Google

lösning, dels genom omkristallisering af oxalat ur utspädd salpetersyra eller klorvätesyra. Ingen af dessa metoder syntes mig tillräckligt verksam och den förra äfven ganska oberäknelig sin verkan.[1] Icke heller fällning med anilin[2] syntes gifva några uppmuntrande resultat. Äfven flere andra fraktioneringsmetoder hafva, som förut nämnts, under arbetets lopp blifvit försökta; jag afstår dock från närmare omnämnande af dem, då de icke gifvit brukbara resultat.

Då skiljandet af holmium (eller dess komponenter) från erbium säkerligen hör till det svåraste, som jordartsfraktioneringen har att bjuda på, gällde det att finna en metod, som icke allenast gåfve en afsevärd olikhet mellan på hvarandra följande fraktioner, utan äfven tilläte ett *raskt* utförande af hvarje operation. Ty äfven med en metod, som vore betydligt öfverlägsen de hittills använda, måste man vara beredd på att kanske tusentals gånger upprepa samma operation innan målet kunde nås. Därtill kommer att på grund af det sparsamma materialet metoden måste fungera väl äfven vid mycket små fraktioner.

En metod, som ganska väl uppfyller alla dessa fordringar, fann jag slutligen i omkristallisering af kloriderna ur klorvätesyra, och jag har med denna metod förarbetat hufvudmassan af mitt material. Då denna metod, så vidt jag vet, icke förr blifvit använd eller beskrifven, skall jag något utförligare redogöra för tillvägagångssättet.

Till en början löste jag kloriderna i vatten till ganska koncentrerad lösning och inledde en kraftig ström HCl däri. Så snart kristaller började afskilja sig, afbröts gasströmmen, och den genom absorptionen upphettade lösningen afsatte sig vid afsvalning rikligt med kristaller.

Sedermera fann jag fördelaktigare att direkt omkristallisera ur klorvätesyra — ungefär af den koncentration, att den var oförändrad. Man opererar bäst i kolfvar, emedan det i dessa är lättare att förekomma bildningen af kristaller på ytan. I regeln kan man utan risk upphetta kolfven med den på bottnen fast sittande kristallkakan, då kristallerna delvis

[1] Sålunda erhöll jag en gång af en temligen stark gul oxid genom fällning i salpetersyra och partiell utfällning af oxalat, ur moderluten en nästan hvit yttriumoxid med mycket svag erbiumspektrum. Det lyckades mig aldrig att trots längre tid ifrigt upprepade försök åter uppnå därmed jämförligt resultat.

[2] Krüss, Ann. Chem. Pharm 265, 18.

Digitized by Google

smälta i sitt kristallvatten. Om moderlut och kristaller i afseende på mängden stå i lämpligt förhållande till hvarandra har man sedan endast att upphetta, tills full lösning sker, och därefter låta kristallisera. För undvikande af öfverkylning kan man, (om allt gått i lösningen) sedan kokningen upphört, blåsa med ett glasrör ned i kolfven mot vätskans yta, då något salt genast utkristalliserar och delvis sjunker till bottnen. Några få droppar vatten försiktigt nedsprutade utmed kolfväggen lösa genast kristallhinnan på ytan, och den återbildas sedan icke, utan saltet utkristalliserar på bottnen i stora väl utbildade prismer, som äro lätta att skilja från vätskan. Om moderluten varit för ringa för att kunna lösa kristallmassan, tillsättes litet utspädd klorvätesyra, om däremot moderluten är för riklig i förhållande till kristallerna, inkokar man något.[1] Den rätta proportionen förefinnes, när de sista saltkristallerna först efter några minuters kokning lösa sig. Det är då synnerligen lätt att kvarlämna några små »groddkristaller» olösta. Vid koncentrering genom inkokning inträffar lätt öfvermättning, som medför, att när kristaller slutligen plötsligt afskilja sig, vätskan råkar i så häftig kokning, att den sprutar öfver. Man bör därför vid inkokning då och då pröfva om mättning uppnåtts, genom inblåsning af litet luft, hvarvid kristaller genast afskiljas. Sedan alla fraktioner afsvalnat, afhälles moderluten från den lägsta fraktionen för att inkokas eller ställas åsido, om den är för liten, och moderlutarne hällas successivt till kristallerna i närmast lägre fraktion. För att så fullständigt som möjligt bortskaffa moderluten tvättas kristallerna med några droppar af en blandning af vanlig 25°/₀tig saltsyra och rykande syra i lika delar. Afskiljandet af kristallerna går, om ej fraktionerna äro alltför stora, mycket raskt; sedan jag uppdelat mitt material i 18 fraktioner, kunde jag omedelbart efter, sedan den öfversta fraktionen blifvit ställd att kristallisera, börja arbetet med den då tillräckligt afsvalnade lägsta. Vid begagnande af tre kokstativ går det hela så raskt, att äfven sedan jag drifvit fraktioneringen till $+20$ och -15, kunde jag medhinna att behandla hela raden tre à fyra gånger per dag. Ett sådant resultat tror jag knappast kan uppnås med någon annan känd metod. Det raska arbetet är också metodens hufvudföreträde. Men äfven i andra hänseenden är den fullt tillfredsställande. Den låter sålunda använda sig äfven när kristallmassan gått

[1] Eller inleder något HCl (vid små fraktioner).

Digitized by Google

ned till ett par decigrams vikt.[1] Den är dessutom mycket *effektiv*, särskildt vid viss sammansättning på materialet, såsom framgår af nedan meddelade atomviktsbestämningar och spektrogramm.

Enligt denna metod har jag fraktionerat: 1:o materialet F, som dock visade sig alltför fattigt på holmium, hvarföre fraktioneringen afbröts efter få fraktioner; 2:o Z med hvars fraktion +6 fraktionen A_{-8} förenades, hvarefter fraktioneringen fortsattes till Z_{+11}; 3:o E och S, som tillsammans utgjorde vida större kvantitet (omkring 300 gram oxid) än de öfriga tillsammantagna. Dessa två förarbetades först hvar för sig, emedan S var mindre erbinhaltig, men sedermera förenades de fraktioner i båda serierna, som efter oxidens färg och lösningens spektrum att döma hade ungefär samma sammansättning (E_{+5} med S_{+1}; E_{+3} med S_{-1} etc.). Som dessa fraktioner icke i nämnvärd mån skiljde sig från lika benämnda af Z förenades de med dessa och betecknas de så erhållna fraktionerna i det följande med E.

Atomviktsbestämningar gjordes i allmänhet icke under fraktioneringens gång, då denna lätt kunde följa med spektroskopet. Äfven färgen var en god ledning. Midtfraktionen hade erbinfärg med tydlig dragning åt gult. Uppåt blef den gula färgen allt tydligare, så att redan +8 har ungefär samma färg som samariumsalterna. Nedåt blir erbinfärgen allt renare men (från —4) också allt blekare.

Till och med bildandet af fraktionerna +11 och —11 gick arbetet raskt, men sedan började svårigheterna. Dessa fraktioner[2] voro nämligen för små för att förarbetas. Först efter det genom två serier kristallisationer fraktionerna +9 och —9 blifvit till två nya fraktioner +11 och —11 kunde fraktioneringen fortsättas till +12. Men sedan var det nödvändigt att bringa två par nya fraktioner till samma nivå motsvarande fyra serier omkristallationer och i det följande växte antalet nödvändiga kristallisationsserier för hvarje slag framåt i oerhörd grad, i det det icke allenast var nödvändigt att till ändfraktionerna samla många fraktioner, innan ett steg vidare kunde tagas, utan samma tillvägagångssätt måste tillämpas på de nästföregående fraktionerna för att bringa upp dem till

[1] Vid så ringa mängd är det fördelaktigt att genom användande af starkare syra göra saltet svårare lösligt och sålunda öka lösningens volym. I synnerhet vid de lägsta (lättlösligaste fraktionerna) är detta af god verkan.

[2] Med atomvikterna 158,7 (+11) och 101,5 (—11).

Digitized by Google

samma nivå som ändfraktionerna o. s. v. Då nämligen ändfraktionerna ställas undan, så att ingen kristallmassa resp. moderlut från dessa komma in i serien, återverkar detta på de närmaste fraktionerna, så att de bli för små för att kunna förarbetas.

Detta har utomordentligt försinkat arbetet, som dessutom af flere anledningar varit afbrutet. Efter flera års förlopp och säkert något tusental omkristalliseringar har jag fått ändfraktionerna till resp. +20 och —15. Jag har stannat vid den senare siffran därför, att oxiden knappast visar någon gulfärgning utan är nästan rent, ehuru blekt erbinröd. Atomvikten har vid tre med långt mellanrum företagna bestämningar länge visat sig konstant ligga mellan 99 och 100. Erbinhalten är således ej mer än 13 proc. Anledningen till att jag ej gått längre upp än till E_{+20}. är att jag först velat öka denna fraktions mängd — den är ännu ej större än 1.1 gr. — för att kunna spektroskopiskt jämföra den med de öfriga. Dessutom anrikar sig icke holmium längre i de högre fraktionerna, och det är möjligt, att jag för ytterligare anrikning måste tillgripa en annan fraktioneringsmetod.

Då således kloridfraktioneringen möjligen är så till vida bragt till stillestånd, att jag icke för närvarande ökar antalet fraktioner. har jag för att säkert kunna bedöma det hittills uppnådda resultatet, utfört en serie atomviktsbestämningar samt en noggrannare spektroskopisk undersökning. För detta ändamål hafva ur hvar fjärde af fraktionerna +20 till —12 samt af fraktionen —14 uttagits smärre portioner, ur hvilka omsorgsfullt renad oxid framställts, och användts till undersökning.

Dessutom har jag fraktionerat 42 gram förut hopsamlade fraktioner E_{-11}, som jag en tid hade såsom ändfraktion nedåt,[1] i det jag först medelst nitratafdrifningar delade dem i fyra fraktioner, af hvilka de tre erbinrikaste förarbetades medelst kromatfraktionering.[2] Denna fraktioneringsmetod verkade här ytterst kraftigt; sålunda erhölls efter endast sex fraktioner 4.3 gram oxid (gulaktigt erbinröd) med en atomvikt af 142,5, motsvarande 68 % erbium (och holmium). Den närmaste fraktionen hade en atomvikt af 120,8 med en erbinhalt af 40 %.

[1] Denna fraktion hade då en atomvikt af 101,5 och dess oxid hade mycket ljus chamoisfärg. Sedan dess ha atomvikten stigit; den utgör nu hos —12 103,6 och så ljus oxid återfinnes först hos —13.

[2] MUTHMANN och BÖHM, Ber d. deutsch chem. Ges. XXXIII, 42.

Digitized by Google

Skillnaden mellan fraktionerna är således förvånande stor.[1] I dessa fraktioner af hög atomvikt hade också det holmium, som fanns kvar i E_{-11} anrikat sig och detta snabbare än erbium. För att kunna konstatera huruvida holmium vid kloridfraktioneringen undergått någon märkbar uppdelning, har jag spektroskopiskt jämfört nämnda relativt holmiumrika fraktion af at. v. 142,5 med de holmiumrikaste fraktionerna ofvanför 0. ıvarom mera nedan.

De uttagna oxiderna visa en kontinuerlig förändring af ärgen från nästan rent, ljust laxfärgadt hos —14 till allt djuare brungult. Redan hos midtfraktionen täcker den gula ärgen nästan fullständigt den ljusröda erbinfärgen. Hos +16 lir färgen nästan identisk med den hos pulverformig blyxid och är hos +20 ännu något djupare.

Vid reduktion i vätgasström försvinner den gula färgen hos lla preparaten (+ 20 blir då hvit) och erbinfärgen framträder os de erbinrikare. Viktsminskningen är härvid nästan omärkg.

Förändringen i atomvikt är vid de lägsta fraktionerna indre men ökar sig raskt från —8 till +4 för att redan vid 8 blifva i det närmaste konstant. De för de särskilda fraktionerna funna värdena följa här nedan:

Fraktion	Atomvikt	Fraktion	Atomvikt
—14	100,2	+ 4	155,3
—12	103,6	+ 8	160,5
· 8	115,0	+12	160,7
— 4	129,5	+16	162,1
0	147,0	+20	161,8

Ehuru dessa atomviktsbestämningar hvila på endast en tämning för hvarje, torde de dock vara tillräckligt tillförlit- för att tjäna till bedömande af fraktioneringen, då de äro örda med stor omsorg och med ej för små mängder väl re- oxid.

Den ljusa färgen hos de lägsta fraktionerna och den låga nvikten visar, att yttrium går ut denna väg — halten däraf

[1] Det är att märka att vid en halt af omkring 50 % erbin de flesta ioneringsmetoder hafva sin gynnsammaste verkan. Icke desto mindre killnaden mellan atomvikterna af dessa fraktioner mer än dubbelt så som den största jag iakttagit vid kloridfraktioneringen. Men man betar enligt den sistnämda metoden utan svårighet tio fraktioner på tid, som behöfves till en kromatfraktion

Digitized by Google

är i —14 ungefär 87 %. Som på den raska ändringen i atomvikt synes, verkar kloridmetoden vid och närmast under midtfraktionen mycket kraftigt separerande på yttrium och jordarterna af högre atomvikt, men blir vid större yttriumhalt dålig och lämpar sig säkert ej för framställning af ren yttria.

Vid +8 blir atomvikten plötsligt konstant för att vid de sista fraktionerna obetydligt stiga. Som bekant har inträdandet af konstant atomvikt vid fraktioneringen ofta ansetts som bevis för att endast ett ämne återstår. Denna åsikt torde väl numera vara i det närmaste öfvergifven, sedan den dock vid flere tillfällen gifvit anledning till förmenta upptäckter af nya jordartselement.[1]

Föreliggande fall utgör en ny varning för förhastade slutsatser härutinnan. Såväl oxidernas färg som lösningarnes absorptionsspektra gifva tydligt vid handen, att förändringar inträda genom fraktioneringen trots den så godt som konstanta atomvikten. Det är här icke heller svårt att förstå hvad anledningen är till, att atomvikten icke nämnvärdt ändrar sig i de högre fraktionerna. Fraktionen +4 visar genom sin atomvikt 155, att den ännu innehåller några procent yttrium och denna jordart kan då säkerligen icke vara alldeles borta ur fraktionen +8. Å andra sidan innehåller sistnämnda fraktion något erbium såsom framgår af lösningens spektrum, och då yttrium tydligen aflägsnas före erbium, så bör den sistnämnda metallen förekomma i många gånger större mängd än yttrium. Då vidare erbiums atomvikt, 166, är något högre än fraktionens (160,5), så skulle atomvikten vid nästa fraktion *minskas*, om ej förlusten af den mycket ringa mängden af yttrium med lågt atomvärde (89) motvägde den. Anledningen till atomviktskonstansen i dessa fraktioner är således att finna däruti, att vid fraktioneringen aflägsnats en erbium- yttrium-blandning af ungefärliga samma atomvikt som fraktionens. Den ringa höjningen i de sista fraktionerna skulle närmast tyda på, att de återstående jordarterna ha något högre atomvikt än nämnda blandning. Den är dock för obetydlig för att man skulle kunna bygga några slutledningar därpå.

Då holmium anrikar sig i fraktionerna öfver midtfraktioner har jag vid den spektroskopiska undersökningen endast med-

[1] T. ex. Drossbach, Ber d. deutsch chem. Ges. XXIX, 2452 (ny ytterjord i Monazit af atomv. 100), Schützenberger och Boudouard C. R. CXXII 697 d:o af atomv. 102. Jfr Urbain C. R. CXXIV, 618 och Ann. chem phys. XIX, 184

Digitized by Google

tagit dessa och midtfraktionen samt för jämförelse skull dels fraktionen —14, dels den förut omnämnda, på färgade jordarter i hög grad anrikade högsta kromatfraktionen af —11. En fotografi af spektrum af den näst högsta kromatfraktionen blandad med ren yttria förekommer nederst å fig. II på den till min uppsats om ändringar i de sällsynta jordarternas spektra[1] hörande planschen.

De till de ofvannämnda fraktionerna hörande absorptionsspektra äro å den plansch, som åtföljer denna uppsats, afbildade i ordning uppifrån och nedåt från +20 till 0, hvarefter följa —14 och kromatfraktionen. Vid fotografering har användts den i nyss citerade arbete beskrifna anordningen. Lösningarne af kloriderna voro alla 0,1—normala och hafva observerats i 50 cm. långt skikt motsvarande sålunda $^1/_2$ normal lösning i ett skikt af 10 cm.[2] Den öfversta fraktionens ringa mängd tillät ej större optisk täthet. Banden i rödt framträda i allmänhet som ett sammanhängande band med endast öfre gränsen synlig; anledningen härtill är att strax nedanför denna gräns de använda plåtarnes — Perutz' perchromoplåtar — känslighet plötsligt sjunker till ett minimum. Vid okulär undersökning framträda banden väl skilda åt. I den öfversta fotografien har dessutom af någon för mig okänd anledning invid den nyssnämnda gränsen uppkommit en skugga, som icke alls har någon motsvarighet i verkligheten.

De svaga absorptionsbanden hos —14 visa huru ringa erbinmängden i denna fraktion är. Atomvikten — 100,2 — angifver en erbiumhalt af något öfver 13 proc. I midtfraktionen äro däremot erbium- såväl som holmiumbanden starka. Atomvikten kan här naturligen icke lämna någon upplysning om sammansättningen, då minst tre ämnen finnas i denna fraktion, hvaraf ett med icke noga känd atomvikt. En öfre gräns för erbiumhalten skulle man kunna tillnärmelsevis angifva på grund af jämförelse mellan erbinbandens intensitet i detta spektrum med spektrum af en erbiumlösning af känd optisk täthet. En sådan jämförelse gifver till resultat, att fraktionen icke gärna kan innehålla öfver 20 % erbium. Detta motsvarar en atomvikt af ungefär 105 Då fraktionens atomvikt är 147,0 måste den således förutom erbium innehålla be-

[1] Z. f. phys. Chem. LVL, 624.

[2] Den svagare lösningen och längre skikt har användts för att om möjligt undgå inverkan af de färglösa jordarterna (jfr den citerade uppsatsen).

Digitized by Google

tydliga mängder jordarter med hög atomvikt. Att holmium är en af dessa, framgår af de starka holmiumbanden. I de följande fraktionerna uppåt aftaga erbiumbanden hastigt i intensitet för att i +16 alldeles försvinna. Fraktionerna ofvanför denna äro säkerligen praktiskt fria från erbium. Men redan i +8 äro erbiumbanden så svaga, att F-linien tydligt skönjes igenom det starkaste. De kraftigaste holmiumbanden 536 och 451 $\mu\mu$ återfinnas med hög intensitet i fraktionerna 0 till —12, men *aftaga tydligen uppåt*. I —14 saknas dessa band fullständigt (de i närheten af deras plats befintliga banden äro erbiumband.) I kromatfraktionen, där holmiumhalten ur —11 koncentrerats, återfinnas de med högsta intensitet. Dessa förhållanden visa att holmium visserligen vida längre än erbium följer med den svårlösligare delen af kloriderna, men att den ingalunda utgör denna del, utan så småningom blir efter, så att de öfversta fraktionerna blifva allt fattigare därpå. Vidare är det tydligt, att holmium i icke obetydliga mängder går så långt ned som till —11 som då kromatfraktioneringen gjordes hade en atomvikt af endast 101,5. Då numera —14 har föga lägre atomvikt, så är det tämligen säkert, att äfven ur denna fraktion genom liknande koncentrering skulle kunna erhålla ett kraftigt holmiumspektrum.

Emellertid stannar säkerligen största holmiummängden i de närmast öfver midten belägna fraktionerna, hvilka sannolikt, allt efter som erbium, går nedåt med de sista spåren af yttrium och samtidigt de svårlösligaste kloriderna vandra uppåt. kommer att anrika sig i dessa fraktioner. På grund af försvinnandet af yttrium komma säkerligen alla fraktionernas atomvikter att något stiga.[1]

Öfverblickar man resultaten af fraktioneringen, sådana de framgå ur ändringarne i atomvikt och absorptionsspektrum, så visar det sig således att, 1:o yttrium aflägsnas med moderlutarne, *hvarvid den tämligen raskt uppnådda atomvikten af omkring 100 icke synes kunna genom ökande af fraktionernas antal nedåt rä-*

[1] Detta har hittills varit fallet. Då Forsling (Bih. t. Vet. Akad. Handl. 28, N:o 1, 1902) spektroskopiskt undersökte mina fraktioner som då framskridit till +13 och —9 befunnos ändfraktionera hafva atomvikterna 157,5 samt 101.5. Nu har redan —12 en atomvikt af 103,6 samt +8 160,5. Att +20 har något lägre atomvikt än +16 beror säkerligen därpå, att denna fraktion, som en längre tid varit ändfraktion, blifvit samlad af flere portioner, af hvilka de första på grund af den långsamma stigningen hade lägre atomvikt. Denna fraktions värde är således icke det, med hvilket den nu utkommer, utan ett medelvärde för en längre tid.

Digitized by Google

sentligen underskridas; 2:o med yttrium följer erbium — vid större halt långsammare, sedan i ungefär oförändrad proportion till yttrium; 3:o i och ofvan midfrakttionen samlar sig holmium, hvars mängd raskt aftager nedåt och långsamt uppåt mot de öfversta fraktionerna; 4:o öfverst aflägsnas en jordart, hvars salter sannolikt äro i det närmaste färglösa, ty den gula holmiumfärgen hos lösningarne bleknar märkbart hos de öfversta fraktionerna.

Vid bedömandet af holmiums vandring vid fraktioneringen har ingen hänsyn tagits till banden i rödt. *Dessa band hålla sig i det närmaste oförändrade* från 0 till —20 och uppträda med oförminskad intensitet i kromatfraktionen. Äfven i den från öfriga holmiumband fria fraktionen —14 återfinnes de ehuru försvagade. Detta förhållande är naturligen ett starkt stöd, för att icke säga bevis, för Forslings[1] åsikt, att dessa band icke höra till samma ämne som de öfriga holmiumbanden. De öfriga vid den använda optiska tätheten, å den undersökta delen af spektrum synliga holmiumbanden undergå ingen ändring i sin relativa intensitet utan försvagas proportionellt uppåt. Om Lecoq de Boisbaudrari's[2] åsikt att t. ex. de starka banden 451 μμ och 536 μμ tillhöra skilda ämnen (dysprosium och holmium), är riktig, så följas dessa tydligen fullständigt åt vid denna fraktioneringsmetod, som således icke ger något stöd åt den nämnda åsikten. Forsling[1] antager tillvaron af flere komponenter, men ingenting i holmiumbandens förhållanden i kloridfraktionerna antyder någon spaltning i denna riktning. Dock kunna ej alla de af Forsling omnämnda banden urskiljas.

Som ofvan nämndt, koncentreras i de öfversta fraktionerna en troligen färglös klorid, som således är svårlösligast. Denna klorid, om den tillhör någon känd jordart, måste vara *terbium*klorid. Ty yttrium är såväl på grund af sitt förhållande under fraktioneringen som på grund af atomvikten uteslutet; ytterbium och gadolinium äro genom föregående fraktioneringar säkert aflägsnade, och ceritmetaller finnas ej i materialet. Terbium, åter, följer vid de af Cleve använda (basiska fraktioneringsmetoderna mycket nära holmium och yttrium). Vidare äro de högsta oxidernas färg ganska djupt gulbrun, en färg, som allmänt anses tillhöra en superoxid af terbium. Huruvida terbium är ett enhetligt ämne samt om det har något absorp-

[1] l. c. s. 19. Äfven bihang t. K. Vet. Akad. Handl. XXIV s. 27.
[2] Compt. send. CII, 1005.

Digitized by Google

tionsband eller ej, torde ännu icke vara tillnärmelsevis afgjordt, liksom det synes vara tvifvelaktigt om det, som hittills varit ansett för terbium, innehåller den superoxidbildande metallen till större mängd än några få procent.[1]

Den af mig använda fraktioneringsmetoden har sålunda ännu ej ledt till vare sig isolering eller uppdelande af holmium. Endast en koncentrering af detta eller dessa element har skett, hvarigenom vissa af mina fraktioner säkerligen äro vida rikare på holmium än något förut framställdt material. Det är också att hoppas, att vid fortsatt fraktionering såväl erbium som terbium skola låta sig till största delen aflägsna ur de holmiumrikaste fraktionerna — troligen +6, +8 och +10 —, hvarefter sannolikt någon annan metod måste tillgripas för att aflägsna det sista af dessa ämnen. Om terbium är ett enhetligt ämne, är metoden mycket lofvande för detta ämnes erhållande i rent tillstånd, då absorptionsbanden synas ganska hastigt aftaga i de öfversta fraktionerna med undantag af banden i rödt. För att skilja terbium från det ämne, till hvilket de sistnämnda banden höra, måste tydligen någon annan metod användas. Då dessa band eljest icke åtfölja terbium, så torde separeringen dock icke möta allt för stora svårigheter. Det återstår slutligen den möjligheten, att i de öfversta fraktionerna endast ett ämne samlar sig, nämligen den holmiumkomponent, som kännetecknas af banden i rödt. I sådant fall äro utsikterna stora för att detta ämne skall mycket lätt kunna erhållas rent.

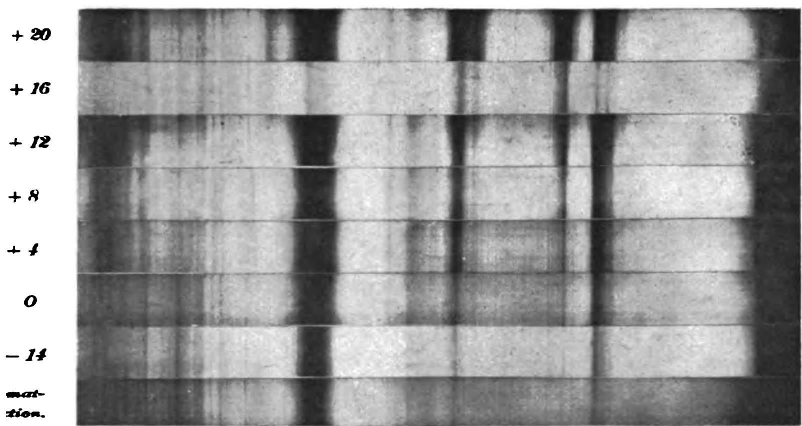
Svårigheterna att bedöma resultaten af fraktioneringen växa naturligtvis med absorptionsbandens försvinnande, så mycket mera som atomvikten har benägenhet för att blifva konstant. Möjligen skall bestämning af den molekylära elektriska ledningsförmågan visa sig vara ett medel att påvisa olikhet mellan fraktionerna, när andra kriterier brista. Försök i denna riktning ämnar jag verkställa, så snart jag drifvit fraktioneringen några fraktioner längre upp. Metoden har mig veterligt icke varit för ändamålet förut använd.

[1] R. Marc. Ber. d. deutsch chem. Ges. XXXV, 2382.

Tryckt den 14 januari 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 33.

Om variationer i de sällsynta jordarternas spektra

II

af

ABRAHAM LANGLET.

Med 1 tafla och 1 textfigur.

Meddelad den 14 november 1906 af B. HASSELBERG och O. WIDMAN.

Då jag för flere år sedan publicerade första delen af ett arbete med ofvanstående titel,[1] var det min afsikt att omedelbart fortsätta den undersökning, som låg till grund för nyssnämnda uppsats. Men under mitt experiementella arbete till den senare och innan densamma blifvit tryckt, hade utkommit en uppsats af LIVEING,[2] som jag — på grund af publikationssättet — först senare fick kännedom om och som innehöll en mycket utförlig undersökning angående »didyms» och erbiums absorptionsspektra under olika omständigheter. Som denna undersökning var utförd med vida bättre instrumentella hjälpmedel än de, som jag kunde förfoga öfver och, praktiskt taget, ledde till samma resultat, till hvilka jag hade kommit, ansåg jag det lönlöst att fortsätta mitt arbete, ehuru mot LIVEINGS undersökning med fog kunde riktas den anmärkningen, att det anvädna materialet varit långt ifrån enhetligt. Visserligen hade LIVEING ur sina experiment dragit teoretiska slutsatser angående lösningars absorptionsspektra, som stodo i uppenbar strid mot dem, som jag ansett mig kunna draga ur mina observationer likaväl, som mot den af OSTWALD uppställda teorien om »jonernas färg». Men den

[1] Bih. till K. Vet. Akad. Handl. XXVI, 2. N:o 2.
[2] Transact. Cambr. Phil. Soc. XVIII, 298.

Digitized by Google

sistnämnda teorien syntes mig då så allmänt antagen och dess öfverensstämmelse med verkligheten så väl ådagalagd, att en undersökning med uteslutande ändamål att bevisa dess giltighet syntes mig tämligen ändamålslös.

Emellertid hafva förhållandena gestaltat sig så, att OSTWALDS hypotes allt fortfarande varit utsatt för skarp kritik, och såväl motståndare och försvarare hafva vid sina experimentella undersökningar med förkärlek användt sig af vissa af de sällsynta jordarterna, som ju också genom sina utpräglade absorptionsspektra äro för ändamålet synnerligen lämpade.

Striden har i hufvudsak gällt, huruvida de afvikelser från BEER's lag, som man kan iakttaga hos vissa saltlösningars absorptionsspektra, skola förklaras ur lösningarnes växlande dissociationsgrad (OSTWALD m. fl.) eller ur andra mer eller mindre kända orsaker.

Det skulle föra för långt att här gifva en öfversikt af alla de skäl för och emot den OSTWALD'ska uppfattningen, som på senare åren i af experimentella undersökningar mer eller mindre stödda afhandlingar sett dagen.[1]

Men för klargörandet af syftemålet med föreliggande uppsats, torde det vara af nöden att i korthet omnämna de viktigaste undersökningar, som på sista tiden gjorts med afseende på de *sällsynta* jordarternas absorptionsspektra[2] med hänsyn till den nämnda hypotesen.

LIVEINGS ofvan anförda undersökning utmärker sig genom stor sorgfällighet i utförandet af de spektrala observationerna, men är utförd med ett material, hvars beskaffenhet torde göra de erhållna resultaten långt ifrån invändningsfria.

Den användna »didymen» med hvilken intet försök att åtskilja komponenterna tyckes hafva gjorts, kan väl tämligen säkert antagas hafva varit ganska rik på lantan och erbinjorden har utan minsta tvifvel innehållit mycket mer ytterjord än erbiumoxid.[3] Såsom af mina föregående försök

[1] Utförlig litteraturförteckning jämte referat finnes i KAYSERS Handb. d. Spectroscopie Bd III s. 113 ff.

[2] Sådana arbeten öfver de sällsynta jordarternas absorptionsspektra, hvilka (ss. t. ex. FORSLINGS) icke beröra den BEER'ska lagen, sakna oftast betydelse för den föreliggande frågan.

[3] Någon föreställning om den relativa mängden af de båda oxiderna (förutsatt att icke flere färglösa jordarter funnits i blandningen), kan man få genom att jämföra de absorptionsspektra, som LIVEING låtit reproducera med dem som åtfölja denna uppsats. Så afbildas t. ex. Pl. 13 i LIVEINGS arbete spektrum af en erbinlösning ur 2,67 (!) grammol. pr. liter och 38 mm. skiktlängd. Då jag arbetat med 100 mm. skikt och 0,1 gr. mol., så

Digitized by Google

såväl som af nedan beskrifna framgår, har emellertid närvaron af stora mängder färglösa jordarter en icke obetydlig inverkan på de färgade jordarternas absorptionsspektra, hvarföre de af LIVEING afbildade spektra knappast kunna vara korrekta. Särskildt blifva af lätt insedda skäl förändringarne i ett salts spektrum genom utspädning o. dyl. mindre framträdande än då rent material föreligger. LIVEING uppställer med ledning af de vunna experimentella resultaten en teori, hvilken jag på annat ställe refererat.[1] Det torde så mycket mindre vara nödvändigt att här redogöra för den, då den uppenbarligen tillkommit endast därför att LIVEING icke kunnat inpassa sina iakttagelser i den OSTWALD'ska hypotesen, hvilket återigen haft sin orsak i ett missförstånd, angående den sistnämndas innebörd. Trots detta har emellertid KAYSER[2] i LIVEINGS experimentella undersökning och teoretiska betraktelser funnit ett i hög grad beaktanvärdt inlägg mot den OSTVALD'ska uppfattningen. De af LIVEING observerade afvikelserna från BEER's lag vid ändring af koncentration eller lösningsmedel äro i själfva verket mycket mera ägnade att bestyrka än att motsäga OSTWALDS teori, såsom dennas upphofsman också framhållit.[3] KAYSER anser (l. c.), att LIVEINGS iakttagelse, att höjandet af en didymsaltlösnings temperatur medför liknande ändring i dess spektrum som koncentrering eller tillsats af syra, bevisar att dissociationstillståndet ej har någon inverkan, då de sistnämnda ändringarne medföra minskning i dissociation, temperaturhöjningen åter ökning af omkr. 1 % per grad. Sistnämnda påstående är emellertid grundad på att *ledningsförmågan* växer med nämnda belopp, hvadan den därpå grundade invändningen mot OSTWALDS uppfattning saknar betydelse.

Purvis, som sedermera upprepat en del af LIVEINGS försök,[4] har arbetat med ett didym- och erbiummaterial, som troligen icke varit mycket renare än LIVEINGS, trots att PURVIS uppgifver, att de innehöllo »ett spår» Yttrium som enda förorening.[5] Ur sitt icke synnerligen omfattande ob-

är den uppgifna optiska tätheten vid LIVEINGS spektrogramm ungefär *tio* gånger så stor som vid mina. Icke destomindre förete mina spektrogram ett vida kraftigare erbiumspektrum. Mängden af erbiumoxid i L:s material är sålunda säkerligen ej öfver 10 %.

[1] Z. f. phys. chem. LVI: 625.

[2] Handb. d. Spektroscopie Bd. III. 121.

[3] Z. f. phys. Chem. 39, 240.

[4] Proc. Cambr. Phil. Soc. XII. 206.

[5] Ur de reproducerade spektra är det här icke så lätt att skaffa sig ett begrepp om den ungefärliga halten af färgad jordart. Att den åt-

Digitized by Google

servationsmaterial drager PURVIS den onekligen något egendomliga slutsatsen, att de olika element »which compose the molecules (!) of Didymium and Erbium, form different complex groupings with nitric acid than with hydrochloric acid and that this complexity is broken down, when the concentrated solutions are diluted». Förklaringen till afvikelserna från BEER's lag skulle således vara att förklara genom antagandet af komplexbildning, ehuru PURVIS synes anse, att en dylik af helt annat slag än den vanliga föreligger. Frånsedt detta är naturligtvis bildningar af komplexa molekyler en icke oantaglig förklaringsgrund för afvikelserna från den BEER'ska lagen, som förtjänar att väl beaktas och som också förut blifvit framhållen. (Se KAYSER l. c. sid.). Däremot torde det vara öfverflödigt att diskutera PURVIS teori om komplexa molekyler af olika jordarter, då praseodymsalterna visa samma förhållande som »didymsalterna».

Under det såväl LIVEING och PURVIS som H. KAYSER i ofvan anförda undersökningar funno bevis mot riktigheten af OSTVALDS teori, så har senast AUFRECHT,[1] ehuru såsom jag nedan skall visa, med föga framgång, sökt att på experimentell väg skaffa bevis för nämnda teori i afseende på *praseodyms* absorptionsspektrum. AUFRECHT's arbete har framför de ofvan refererade det obestridliga företrädet att vara utfördt med ett enhetligt material — nästan fullt ren praseodymoxid. Han har också sökt att kombinera spektralobservationerna med undersökning af lösningarnes kemisk-fysiska konstitution. Sedan AUFRECHT verkställt några observationer på praseodymkloridens spektrum vid användande af växlande utspädning och däremot proportionell skiktlängd och därvid funnit alla spektra identiska,[2] förklarar han det omöjligt att komma vidare på denna väg och öfvergår till undersökningar öfver praseodymsalternas spektra vid olika utspädning, men vid konstant skiktlängd. Då han sålunda öfvergifvit den enda metod, som tillsynes kan tjäna till fastställande och undersökande af eventuella afvikelser från BEER'ska lagen, skulle hans arbete vara af föga intresse för

minstone hos erbinmaterialet är ringa och mängden af ofärgade jordarter flere gånger större, framgår emellertid genast vid jämförelse med de af mig fotograferade spektra af rena erbiumsalter.

[1] Die Lichtabsorption von Praseodymlösungen in Zusammenhang mit ihrem Dissociationszustande in Lösung. Diss. Berlin 1904.

[2] Detta är såsom af de i tab. I reproducerade spektra framgår, icke riktigt.

Digitized by Google

här föreliggande frågor, om icke resultatet af observationerna framställts såsom ett uttryckligt bevis för OSTWALDS hypotes.

Detta bevis skulle ligga däri att praseodymsalternas absorptionsband, särskildt det vid 482 μμ liggande, vid lösningens utspädning (men oförändrad skiktlängd) till en början förlora både i bredd och intensitet, men efter en viss utspädning endast i intensitet, med gränsernas läge oförändradt.[1] Vid den af AUFRECHT begagnade skiktlängden af 100 mm. inträdde denna konstans hos bredden af bandet 482 μμ vid en utspädning af v = 8 — 64, först hos kloriden och nitratet, senare hos sulfatet och sist hos acetatet. Den beviskraft till förmån för OSTWALDS uppfattning, som ligger i ordningsföljden hos de ofvan uppräknade salterna, försvagas i hög grad af oregelbundenheterna i observationerna. Så blir t. ex. den öfre gränsen (åt violett) hos acetatet oföränderlig vid en ringare utspädning än hos något af de andra salterna. Detta är sannolikt ett observationsfel men detta, som vid v = 8 skulle uppgå till minst 0,4 μμ är *större* än skillnaden i läge vid t. ex. v = 16 hos gränsen mot rödt hos samma band i nitrat- och acetatlösning (0,2 μμ).[2]

Redan de observationer, som ligga till grund för beviset, äro sålunda ganska osäkra. Men det sistnämnda är, äfven under förutsättning af iakttagelsernas riktighet, icke i minsta mån bindande med mindre än att det visas, att denna konstans hos absorptionsbandens bredd *icke* inträder, när den optiska tätheten förminskas genom afkortning af skiktlängden (vid oförändrad koncentration), lika väl som då den förminskas genom lösningens utspädning (vid konstant skiktlängd). Som jag nedan skall visa framträder emellertid det ifrågavarande fenomenet lika tydligt vid afkortning af skiktlängden, som vid utspädning och har således ingenting med förändringar i saltets molekylära tillstånd att göra, utan är af rent optisk natur. Då BEER's lag gäller för praseodymklorid vid de använda koncentrationerna, hvilket framgår såväl af AUFRECHTS som af mina föregående undersökningar, så kan man ju äfven rent teoretiskt visa, att den af AUFRECHT iakttagna breddkonstansen måste inträda äfven vid afkort-

[1] Enligt *Knoblauch* (Z. phyz. chem. XXIX, 465) är absorptionsbandets bredd lika hos utspädda och koncentrerade lösningar fastän det hos de förra icke kan iakttagas i hela sin utsträckning, en uppfattning, som ju har alla teoretiska skäl för sig och som också är ett corollarium till BEERS lag.

[2] Enligt de publicerade tabellerna. AUFRECHTS *grafiska* framställningar af bandets gränser stämma ej öfverens med observationerna.

Digitized by Google

ning af skiktlängden, förutsatt naturligtsvis att AUFRECHTS observationer äro riktiga. Mina nedan anförda observationer (sid. 7) bekräfta i hufvudsak, på grund af BEER'ska lagen, äfven AUFRECHTS iakttagelser.[1]

Då åsikterna om anledningen till ofvannämnda afvikelser från BEER'ska lagen således fortfarande äro ganska divergerande och anledningen härtill — åtminstone hvad de sällsynta jordarterna beträffar — synes mig hufvudsakligen ligga i bristfälliga observationer och dåligt material, har jag vid återupptagandet af min undersökning lagt hufvudvikten på användande af tillräckligt rent material och ett sådant anordnande af försöken, att sammanhanget mellan afvikelserna och möjliga ändringar i det lösta saltets molekylära tillstånd måtte framträda så tydligt och invändningsfritt som möjligt. Ett oeftergifligt villkor härför är enligt min öfvertygelse användningen af *samma optiska täthet* vid alla observationer, emedan endast under denna förutsättning de erhållna spektra äro så jämförbara med hvarandra, att äfven smärre olikheter, framkallade af förändringar i lösningens beskaffenhet kunna tydligt framträda. För att kunna objektivt framvisa dylika olikheter måste de undersökta spektra fotografiskt reproduceras jämte någon läget utvisande skala. Härtill användas enklast de Fraunhofverska linierna i det att fotograferingen sker med användande af solljus.[2] För det subjektiva fastställandet af små differenser i läget hos ett och samma band synes mig okulära observationer förtjäna företrädet, då man medelst spektroskopets jämförelseprisma kan iakttaga de båda spekta i omedelbar kontakt med hvarandra utan att vara underkastad den osäkerhet, som vidhäftar jämförelsen mellan efter hvarandra tagna fotografier.

Då, såsom ofvan nämndt, på grund af BEER'ska lagen AUFRECHTS bevis för den OSTWALD'ska hypotesens riktighet förefaller ytterst tvifvelaktigt, har jag repeterat AUFRECHTS försök med den olikheten, att jag ersatt utspädningen med förkortning af skiktet. Om AUFRECHTS tolkning af den så

[1] Ehuru förut knappast uppmärksammad är företeelsen ingalunda okänd. Af FORSLINGS utmärkta spektraldiagram. Bih. K. Vet. Hdl. 18: I: N:o 4; 14: I: N:o 7.
visar sig omedelbart att en dylik konstans hos bredden vid utspädning inträder icke allenast hos berörda praseodymband utan äfven och än tydligare hos många andra, särskildt holmium- och erbiumband.

[2] LIVEING och äfven PURVIS m. fl. hafva fotograferat sina spektra vid artificiellt ljus utan skala eller jämförelselinier. Därför kunna små variationer, särskildt förskjutningar af alla gränser åt samma håll, icke iakttagas på de reproducerade spektra.

Digitized by Google

småningom inträdande breddkonstansen hos det undersökta bandet (482 μμ) — att den har sin grund i den alltmera fullständiga *dissociationen* hos saltmolekylerna — är korrekt, så borde någon sådan konstans hos bredden icke inträda, om den optiska tätheten i stället förminskas genom afkortning af skiktet, då lösningen lämnas oförändrad. Afkortning af skiktet skulle således icke medföra samma ändring som proportionell utspädning, eller m. a. o. BEERS lag icke gälla vid den optiska täthet, vid hvilken breddkonstansen visar sig.

Nedanstående tabell innehåller en jämförelse mellan AUFRECHTS och mina observationer på praseodymklorid. AUFRECHT har användt en skiktlängd af 100 mm. och en koncentration, växlande mellan 2 och 128 liter per grammekvivalent. Den af mig använda lösningen hade en koncentration af 1/24 gram-ekvivalent $PrCl_3$ pr liter och motsvarade således i ett skikt af 120 cm. AUFRECHTS mest koncentrerade lösning i 10 cm. skikt. I tabellen är v = utspädningen i liter pr gr. ekv. och l skiktlängden i mm.

Aufrecht.		Förf.	
v	μμ	l	μμ
2	486,2—479,9	120	486,0—480,0
3	—	80	484,7—479,9
4	485,1—480,3	60	483,5—479,0
6	—	40	482,9—480,0
8	483—480,1	30	482,5—480,1
12	—	20	482,4—480,2
16	483,3—480,8	15	482,4—480,2

Längre än till l=15 cm., motsvarande v=16 har jag ej gått med minskningen af skiktets längd, då enligt AUFRECHT breddkonstansen hos kloriden inträder mellan v = 8 och v = 16 vid 10 cm. skikt.

I vidstående diagram äro våglängderna afsatta som abscissor och utspädningarne, resp. skiktlängderna såsom ordinator. Den hela kurvan betecknar sålunda gränserna för bandet 482 μμ vid aftagande skiktlängd enligt mina mätningar, den streckade åter gränserna för samma band vid tillväxande utspädning enligt AUFRECHTS mätningar.[1] Likheten i de båda kurvornas förlopp framträder omedelbart ur figuren. Båda draga sig i början starkt tillsammans och an-

[1] AUFRECHTS *grafiska* framställning af bandets gränser stämmer ej öfverens med hans mätningar.

Digitized by Google

taga vid v = 8—16 resp. l = 30—15 konstant bredd. De små afvikelserna ligga helt inom observationsfelens gränser.[1] Den förskjutning mot mindre våglängder, som mina observationer visa gent emot AUFRECHTS är säkerligen att tillskrifva en felaktig tarering af spektroskopets skala från AUFRECHTS sida. Ty just i denna del af spektrum visa hans mätningar en afvikelse från FORSLINGS och andras af ungefär 0,8 μμ. hvilket tal torde motsvara den ungefärliga skillnaden mellan våra mätningar.

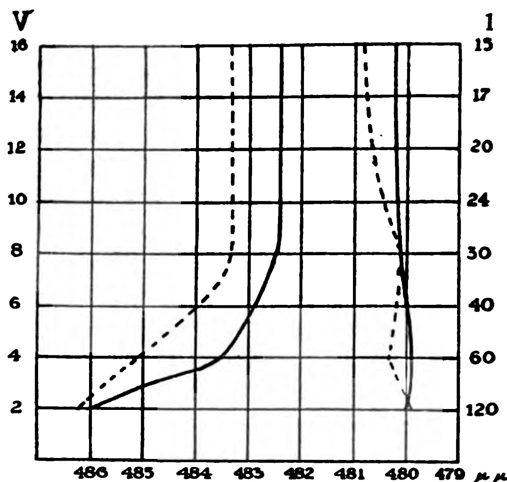


Fig. 1.

Den af AUFRECHT påvisade konstansen af detta bands bredd inträder sålunda äfven vid skiktets afkortning och är därför en rent optisk företeelse, som alldeles icke kan tjäna som bevis för riktigheten af OSTWALDS uppfattning. Ett sådant bevis kan endast erhållas genom jämförelse mellan spektra hos lösningar, som bevisligen innehålla hufvudsakligen joner och hos sådana som innehålla uteslutande eller öfvervägande odissocierade molekyler. Jag har därför riktat mina undersökningar på en sådan jämförelse och i första hand återupptagit studiet af praseodymsalternas absorptionsspektra med uppfyllande af förut nämnda förutsättningar.[2]

[1] Den oregelbundna gången af AUFRECHTS kurva vid gränsen åt violett tillskrifvas också af honom uteslutande observationsfel.

[2] De i första afdelningen af detta arbete anförda observationerna på praseodyms absorptionsspektrum hafva visserligen uppfyllt en af dessa förutsättningar nämligen den konstanta optiska tätheten (produkten af skiktlängd och koncentration) men hafva varit riktade mot ett annat mål, näm-

Digitized by Google

I fullständig saknad af apparat för fotografering af spektra, har jag sammansatt en dylik af ett VOGEL's fickspektroskop och en GOERZ' dubbelanastigmat F:8 med 18 cm. brännvidd. Denna apparat kan naturligtvis icke lämna resultat jämförbara med bättre instruments, men torde vara fullt användbar för det af mig afsedda ändamålet och andra dylika, vid hvilka det mindre kommer an på noggranna mätningar än på direkt jämförbara resultat. Då den är lätt att ihopsätta, torde därför en kort beskrifning af apparaten kunna vara af gagn, så mycket mer som jag i den mig tillgängliga litteraturen icke lyckats finna någon uppgift om de fördelar som prismasystemen à vision directe erbjuda vid fotograferingen af större spektralområden (med ej för stor dispersion).

Som spaltöppning användes ytterhylsan af spektroskopet sedan prismakroppen borttagits. På lämpligt afstånd från öppningen uppställdes objektivet och inriktades så, att bilden af springöppningen träffade dess centrum, hvarefter bländareöppningen minskades till ungefär 8 mm. Omedelbart bakom objektivet anbragtes prismakroppen, sedan den dithörande linsen blifvit aflägsnad. På detta sätt erhölls en mycket skarp bild af solspektrum som inställdes genom flyttning af objektivet och slutligen genom förskjutning af den i en kassett inlagda visirskifvan. Alltsammans var monteradt på ett vanligt ritbräde och ljustätt öfvertäckt med lådor af stark kartong, af hvilket material äfven den lilla kassetten (plåtstorlek 3×16,5 cm.) och kasetthållaren till större delen voro förfärdigade. Det rätsiktiga prismasystemet erbjuder framför den af OSTWALD[1] för liknande ändamål använda sättningen det företrädet att man på grund af spektralbildens ringa krökning och den obetydliga fokus-differensen kan ett vida större område af spektrum tämligen skarpt återgifvet. Med ganska ringa lutning af plåten kan man sålunda bilda hela området från D till H med erforderlig skärpa, åtminstone när det gäller lösningars absorptionsspektra.[2]

---

undersökning af den BEER'ska (för didymsalter först af BUNSEN uttalade) lagens giltighet. Därtill kommer att den spektraltafla, som åtföljer arbetets första afdelning vid (den litografiska) reproduktionen blifvit så felaktigt återgifven, att den icke alls motsvarar observationer och beskrifning. Den nu publicerade spektraltaflan öfverensstämmer icke heller i lämpliga delar med nyssnämnda beskrifning, beroende på olikheten i ögats och den fotografiska plåtens känslighet.

[1] Z. f. phys. chem. 9, 579.

[2] De svagare i FRAUNHOFER'ska linierna bortfalla vid reproduktion medelst autotypi. På originalnegativerna äro de så skarpa att man utan svårighet kan göra våglängdsbestämningar på 3 Å. E. vid D och 0,9 Å. E. vid F.

Digitized by Google

För att få någorlunda jämn inverkan och hela det affotograferade området har jag begagnat mig af etyl-rödtplåtar och lämpliga färgfiltra. Temperaturvariationerna hafva icke varit stora och deras verkan liksom möjligen förekommande sträckningar af gelatinhinnan hafva föga betydelse, då de medfotograferade FRAUNHOFER'ska linierna i alla händelser tillåta noggrann jämförelse.

Resultaten af mina iakttagelser rörande ändringarne i praseodymsalternas absorptionsspektra vid konstant optisk täthet föreligga i Tafl. I. fig. 1. Vore BEER's lag strängt gällande, oafsedt koncentration, lösningsmedel o. d. skulle ju alla de reproducerade spektra vara identiska. Såsom redan tidigare är ådagalagdt, är detta icke fallet, och olikheterna mellan spektra kunna i extrema fall bli betydliga nog. För att komma till klarhet öfver riktigheten af OSTWALDS uppfattning, har jag valt lösningarne så, att dissociationstillståndet varit på förhand någorlunda bekant.

Spektrum III härrör från en praseodymnitratlösning med 0,1 grammolekyl per liter i 100 mm. skikt, hvilken optiska täthet är bibehållen hos alla spektra. Detta spektrum skulle man kunna benämna »normalspektrum»; det förblir oförändradt, om skiktlängden ökas vid proportionell utspädning[1] och om den negativa jonen utbytes mot Cl eller SO_4.[2] Båda dessa omständigheter tyda på, att detta spektrum är ett *jonspektrum*, i det att redan vid denna utspädning dissociationen är så fullständig, att praseodymjonernas spektrum täcker de odissocierade salternas. Identiteten hos spektra af olika salter med en och samma färgade jon i utspädd lösning har emellertid knappast blifvit bestridd, åtminstone hvad de sällsynta jordarterna beträffar. Men väl har man för erkännande af den OSTWALD'ska uppfattningens riktighet fordrat påvisande af utpräglade olikheter mellan jonernas och de odissocierade substansernas spektra.[3]

Såsom af spektrogrammen — liksom, beträffande didymnitrat, af LIVEINGS och PURVIS ofvan anförda undersökningar —

[1] Förra delen af detta arbete s. 8.

[2] AUFRECHT anf. arbete s. 40.

[3] OSTWALD har som bekant tillbakavisat denna fordran såsom allmängiltig, då det är sannolikt att hos många salter skillnaden mellan de olika salternas spektra såväl som mellan dessas och jonernas kan vara så ringa, att den med svårighet kan iakttagas. Denna svårighet växer naturligtvis i samma mån som spektrum är diffust. Detta gör de sällsynta jordarterna med deras ovanligt distinkta spektra särskildt lämpade för dylika undersökningar.

Digitized by Google

ramgår, förefinnes emellertid dylika olikheter. Spektrum II illhörande en 3-molekylär $PrCl_3$ lösning i 3,3 mm. skikt utrisar — i strid med LIVEINGS uppgift angående »didym»-lorid — en tydlig om ock ringa olikhet med jonspektrat ndringen gäller hufvudsakligen bandet 482 μμ och skulle väl nappast vara märkbart utan närvaron af F-linien. Bandet r något bredare än i normalspektrum samt obetydligt förkjutet mot rödt. Att AUFRECHT icke kunnat finna någon likhet mellan den koncentrerade och den utspädda lösningens pektra[1], beror på att hans mest koncentrerade lösning varit llräckligt utspädd, för att jonspektrum skulle ensamt framrädа.[2] Äfven hos de öfriga banden kan någon, om också nga ökning af bredden iakttagas.

I spektrum af en lika koncentrerad lösning af nitratet V) kan icke någon dylik utbredning af banden konstateras, en förskjutningen af band 482 μμ är tydlig; af de öfriga nden företer egentligen D-bandet olikhet mot normalektrum, i det att det är mera diffust och förskjutet mot dt, en olikhet, som framträder ojämförligt mycket tydligare d okulär jämförelse i spektroskopet och då äfven, fastän tydligt svagare, hos kloriden.

Ett ytterligare tillbakaträngande af dissociationen, genom vändande af koncentrerade syror som lösningsmedel, åstadmmer samma förändringar af spektrum, som kunde iaktgas hos de koncentrerade lösningarne, men något mera utäglade. Sålunda är i spektrum I — en lösning af kloriden ı mol. pr liter) i konc. HCl — bandens utbredning ännu got större än i spektrum II. I spektrum V — nitrat i konc. petersyra är D-bandet ännu mer diffust än i spektrum II.[3] ledes ändras vid ändring af dissociationer bägge saltens ektra och detta på olika sätt, hvilket ju väl överensstämr med OSTWALDS teori. Spektrum VII och VIII af 0,1 lekylära nitratlösningar försatta med 5 mol. ammoniumrat resp. 2 mol. lantanammoniumnitrat pr *liter* visa något adre förskjutning af band 482 μμ i förhållande till normal-

[1] Anförda arbete s. 32.

[2] Denna lösning innehöll 1 gramekvivalent på 4 liter under det att af mig användna *svagare* lösningen innehöll 3 gr.-ekviv. på 10 liter. RECHTS lösning befann sig således på det område der enligt mina ersökningar (l. c.) BEER's lag fullständigt gäller.

[3] Huruvida i spektrum V också förefinnes en utbredning af banden i t kan knappast framgå ur bilden då såsom af den bandfria delen synes, grund af solljusets tillfälliga ringa aktinitet detta spektrum blifvit i ållande till de andra underexponeradt, hvilket äfven, ehuru i mindre l är fallet med det samma dag exponerade spektrum VI.

Digitized by Google

spektrum än spektrum IV; äfvenså äro D-bandets gränser ej fullt så diffusa. I spektrum VII äro dessutom alla band bredare än i normalspektrum, hvilket väl är att tillskrifva bildningen af det bekanta dubbelsaltet, som sannolikt icke har samma spektrum som nitratet (se nedan vid erbium). Största afvikelser från normalspektrum företer spektrum VI af en 0,1 molekylär lösning af det kristalliserade nitratet i 96%-tig alkohol. Bandet 482 $\mu\mu$ är här förskjutet ändå mer åt rödt; likaså de mindre brytbara gränserna af de öfriga banden. Härigenom blifva alla band bredare.

Att sådana salter, som innehålla metaller i form af komplexa joner gifva ett mycket afvikande absorptionsspektrum hafva MUTHMANN och STÜTZEL[1] visat med afseende på »didym»-föreningar. Att så är fallet äfven med praseodymföreningar synes af spektra IX och X, af hvilka det förra tillhör en ammoniakalisk tartratlösning, det senare en alkalisk karbonatlösning. Egendomligt är, att dessa spektra äro med hvarandra identiska, hvilket jag redan förut framhållit.

Som af det ofvan anförda framgår, stämma de uppvisade olikheterna emellan praseodyms absorptionsspektra väl öfverens med OSTWALDS hypotes. Den enda invändningen man skulle kunna göra, är att olikheterna mellan den alkoholiska nitratlösningens och den koncentrerade eller med salpetersyra försatta lösningens spektrum äro för stora för att kunna förklaras endast genom olikhet i dissociationsgrad. Därvid bör dock ihågkommas, att praseodymoxiden är en mycket stark bas, och det är ju därför mycket möjligt, att dissociationen i såväl den koncentrerade som den salpetersura lösningen ännu är så stor, att det odissocierade saltets spektrum endast i mindre grad kunde göra sig gällande, under det att i den alkoholiska lösningen på grund af mycket ringa dissociation det nämnda spektrum skulle vara fullt dominerande. Emellertid kan man icke förneka, att samma resonemang skulle kunna användas om man ville söka förklaringen i bildning af komplexa molekyler i st. f. i ändring af dissociationsgrad, hvilken förklaringsgrund blifvit använd af motståndarne till den OSTWALD'ska hypotesen. I alkohollösningen skulle då komplexbildningen vara så pass fullständig, att det enkla saltets spektrum icke eller endast svagt skulle kunna göra sig märkbart.

[1] Ber. d. deutsch. chem. Gez. 32 : 2653.

Digitized by Google

För att afgöra detta har jag gjort en bestämning af molekylarvikten hos det i alkohol lösta praseodymnitratet.

Då det vattenfria saltet icke kan som sådant afvägas och införas i kokpunkts-apparaten, så måste jag bereda mig en mera koncentrerad lösning af saltet, hvaraf smärre portioner kunde införas i apparaten. Beredningen af det vattenfria nitratet visade sig vara en ganska kinkig operation. Enligt CLEVE förlorar didymnitratet vid 170° kristallvattnet och smälter vid 300° utan sönderdelning. Det vid förstnämnda temperatur torkade praseodymnitratet visade sig emellertid redan något basiskt, under det att kristallvattnet ej kunde fullständigt aflägsnas. Först efter flere fåfänga försök lyckades det mig att framställa ett användbart preparat därigenom att saltet under 20—24 timmar upphettades i luftbad till 195—200°, först i en med torra salpetersyreångor mättad luftström och därefter i torr luft. Det så torkade saltet var vattenfritt och lämnade, löst i absolut alkohol i samma kärl hvari det torkats, en mycket ringa återstod af basiskt salt. Lösningen innehöll 6,586 gram praseodymnitrat på 50 cm^3.

Tre bestämningar medelst detta preparat gjordes med tillhjälp af en på följande sätt omändrad BECKMANNS fryspunktsapparat. Genom korken, som uppbär termometern, infördes två smala glasrör nästan till bottnen af kärlet. I de nedre ändarne af dessa glasrör insmältes 0,3 mm. tjocka platinatrådar, fastlödda vid genom rören dragna koppartrådar. Platinatrådarnes ändar förenades genom en ungefär 1,5 cm. lång spiral gjord af en 0,1 mm. tjock platinatråd af 15 cm. längd. Spiralen befann sig knappt 1/2 cm. öfver bottnen. Öfver spiralen hälldes till en höjd 2—3 cm. groft kvartspulver eller granater. Hela kokröret med undantag af en smal strimma höljdes med vadd och ett gröfre rör sköts utanpå. I införingsröret insattes en liten kylare bestående af ett preparatrör genom hvilket med tillhjälp af en dubbelborrad propp vatten kunde ledas. Det hela insattes i den yttre manteln af fryspunktsapparaten i hvilken alkohol hölls kokande medelst en liten låga. Genom lämplig inställning af den sistnämnda, kunde, trots bristen på kylare i detta kärl, alkoholförlusten hållas nere till några cm^3 i timman.

Kokpunktsbestämningen verkställdes sålunda, att absolut — upprepade gånger öfver nyglödgad kalk destillerad — alkohol ifylldes i det inre kärlet till förut markerad höjd.

Digitized by Google

Upphettningen skedde genom en elektrisk ström genom platinaspiralen; vid de använda dimensionerna på den sistnämnda användes lämpligen belysningsström af 110 volt med ett motstånd af två parallellkopplade glödlampor.[1] Sedan alkoholens kokpunkt blifvit bestämd och barometern[2] afläst, afsifonerades en del af vätskan och ersattes genom införd praseodymlösning som påfylldes till den markerade höjden, hvarefter kokpunkten ånyo bestämdes. Efter afsvalning afsifonerades åter en portion af vätskan och ny lösning påfylldes o. s. v. Den efter hvarje bestämning afsifonerade lösningen användes till bestämning af praseodymnitrathalten (genom afdunstning i platinadegel och öfverförande till sulfat). Följade värden erhöllos:

I. 0,5303 g af den afsifonerade lösningen gåfvo 0,0212 g $Pr_2(SO_4)_3$, motsvarande 0,0243 g $Pr(NO_3)_3$ i 0,5060 g alkohol. Δ (korr.) = 0°,172.

II. 1,1715 g gåfvo 0,0763 g $Pr_2(SO_4)_3$, motsvarande 0,0876 g $Pr(NO_3)_3$ i 1,0839 g alkohol. Δ (korr.) = 0°,298.

III. 1,6968 g gåfvo 0,1299 g $Pr_2(SO_4)_3$, motsvarande 0,1457 g $Pr(NO_3)_3$ i 1,5511 g alkohol. Δ (korr.) = 0°,335.

IV. (Med ett annat preparat) 1,3436 g gåfvo 0,0739 g $Pr(SO_4)_3$, motsvarande 0,0848 g $Pr(NO_3)_3$ i 1,2588 g alkohol. Δ (korr.) = 0°,240.

Vid beräkningen af molekylarvikten ur dessa data låg det närmast tillhands att begagna samma siffra för alkoholens molekylära kokpunktsförhöjning som MUTHMANN,[3] användt vid bestämningen af ceroklоridens molekylarvikt, nämligen 13,0. Men detta värde förutsätter en icke obetydlig dissociation, och jag hade, vid försök att bestämma öfverföringstalet hos praseodymjonerna i den alkoholiska nitratlösningen, funnit dess motstånd så stort, att det omöjliggjorde bestämningen.

Då det sålunda fanns anledning att tvifla på, att det nyssnämnda talet i detta fall är det riktiga, har jag bestämt

[1] Apparaten fungerade så väl, att en ändring af strömstyrkan från 1¼ ampère (en 25-ljus- och en 16-ljus-lampa) till 1¾ ampère (en 25-ljus och en 32-ljus-) eller ännu något mera icke medförde någon mätbar ändring af kokpunkten.

[2] På grund af den tid hvarje bestämning tog i anspråk varierade barometerståndet stundom flere tiondels millimeter dem emellan.

[3] Ber.td. dentsch, chem. Ges. 31, 1829.

Digitized by Google

praseodymnitratets ledningsförmåga i 0,1-ekvivalent lösning i absolut alkohol. Ledningsförmågan befanns vara:

$$\varkappa = 0{,}000141,$$

motsvarande en ekvivalent ledningsförmåga af 1,41.

Tidigare undersökningar[1] hafva visserligen antydt, att nitratens ledningsförmåga i etylalkoholisk lösning snabbt aftager med kationens växande atomvärde, men en så ytterst ringa ledningsförmåga var i alla händelser oväntad.

Dissociationen hos praseodymnitratet i alkoholisk lösning är således knappast märkbar och ingen anledning finnes att frångå den brukliga konstanten 11,5. Resultatet af de ofvan anförda molekylarviktsbestämningarne blifva då:

I	321
II	312
III	322,5
IV	323

Som praseodymnitratets molekylarvikt är 326 förekommer saltet sålunda som enkla molekyler.[2] Då följaktligen komplexbildning icke föreligger, har man väl i den ringa dissociationsgraden att söka anledningen till olikheter mellan alkohollösningens och vattenlösningarnes spektra.

Bättre och tydligare resultat i afseende på det föreliggande problemet kunde man hoppas af undersökningen af erbinsalternas lösningar. Ty praseodymsalternas (liksom neodym- och samariumsalternas) absorptionsspektra äro på grund af bandens diffusa gränser icke så lämpliga för fastställande af smärre olikheter som erbium- (och holmium-) salternas med sina skarpa och oftast väl begränsade band. Därtill kommer att gadolinitmetallerna äro mindre starka baser än ceritmetallerna och man därför bör af dem kunna erhålla lösningar (äfven vatten-) med ringare dissociationsgrad, hvarigenom olikheten gent emot jonspektrum bör kunna tydligare iakttagas.

Visserligen hafva både LIVEING och PURVIS (ll. cc.) verkställt dylika undersökningar på erbiumsalternas absorptionsspektra, men som jag redan visat, har materialet i båda fallen varit till den grad orent, att inga säkra slutsatser torde kunna

---

[1] T. ex. VÖLLMER, Wied. Ann. 52, 328.

[2] Sedan den ringa dissociationen blifvit fastställd, utgör denna molekylarviktsbestämning ännu ett bevis till de många för de sällsynta jordarternas treatomighet.

Digitized by Google

dragas ur dessa undersökningar. Jag har därför med en liten kvantitet renaste erbiumoxid, som prof. CLEVE godhetsfullt öfverlämnat åt mig för ändamålet, utfört en spektroskopisk undersökning af samma art som nyss beskrifna af praseodymsalterna. Resultatet föreligger i fig. 2 å tafl. 1.

Äfven här har jag alltid användt samma optiska täthet, 1 cm. mol. liter (eller en skiktlängd af v. cm. om v är utspädningen), i de flesta fall 10 cm. 0,1 - normal lösning.

Spektrum III och IV af 0,1 - normala klorid- och nitratlösningar i 10 cm. skikt äro, såsom af fotografierna framgår, åtminstone i det allra närmaste identiska. De små olikheter, som kunna iakttagas, kunna bero på ojämnhet i expositionen eller möjligen på närvaron af odissocieradt salt. I hvilket fall som helst äro de så små, att båda spektra kunna betecknas såsom erbiums *jonspektrum*. Spektrum II af en 3-normal kloridlösning och V af en lika koncentrerad nitratlösning i 3,3 cm. skikt afvika på *olika* sätt från jonspektrum. Olikheterna, som på fotografierna utan närmare beskrifning lätt torde kunna iakttagas, äro i spektrum I—klorid i konc. saltsyra — och VI—nitrat i salpetersyra af 1,4 sp. v. — ytterligare något skärpta, särskildt hvad beträffar det tredje bandet från rödt (här det andra, på grund af det första bandets utsläckande) i nitrat-spektrum. *Identiskt* med spektrum VI är den alkoholiska nitratlösningens (VII). Denna identitet tyder på, att hos erbiumnitratet, i motsats till praseodymnitratet, dissociationen redan hos den starkt salpetersura lösningen är så ringa, att det odissocierade saltets spektrum allena kommer till synes. Samma omständighet förringar också sannolikheten af den alltid möjliga förklaringen, att afvikelserna hos den alkoholiska praseodymnitratlösningens spektrum skulle bero på direkt fysisk inverkan af lösningsmedlet — oberoende af någon förändring hos saltet.

Spektrum VIII af en neutral acetatlösning liknar rätt mycket det odissocierade nitratets, men afviker därifrån bestämdt genom en genomgående förskjutning af alla band mot rödt.

Det från det odissocierade nitratspektrets (och jonspektrets) rätt betydligt afvikande utseendet hos spektrum IX af en 0,1-normal lösning af erbiumnitrat i 4-normal ammoniumnitratlösning finner sin förklaring i den, vid så stort öfverskott af ammoniumsalt, säkerligen så godt som fullständiga bildningen af dubbelsaltet $Er(NO_3)_3$, $4\,H_4NNO_3$.

Digitized by Google

Hos spektrum X—erbiumkarbonat i kaliumkarbonatlösning — och XI — ammoniakalisk erbiumcitratlösning — äro afvikelserna från förut omnämnda spektra betydliga, hvilket ju också är att vänta, då metallen här förekommer komplexa negativa joner. I betraktande af den absoluta öfverensstämmelsen mellan spektra hos alkaliska praseodymkarbonat och — tartratlösningar,[1] är den stora olikhet, som de båda erbiumspektra förete sinsemellan, tämligen öfverraskande.

Då de odissocierade erbiumsalternas spektra i så betydande grad skilja sig från jonspektrum, så har det synts mig vara af största intresse att undersöka verkan af en tillblandning af färglös jordart, särskild yttria. Ty då yttriumhydratet är en icke obetydligt starkare bas än erbiumhydratet och dess salter således sannolikt äfven i mindre utspädd lösning äro tämligen starkt dissocierade, har man att vänta, att ett stort öfverskott af yttriumsalt bör hafva liknande verkan som tillsats af öfverskott af erbiumsaltets syra (spektra I och VI). Men en dylik verkan skulle hafva sin stora praktiska betydelse, emedan vid fraktioneringar, liksom vid jämförande undersökningar af jordarter ur olika mineral, flerfaldiga gånger med tämligen rena erbiumsaltlösningar jämförts svagt erbiumhaltiga lösningar med större eller mindre halt af yttriumsalt (oftast i mångdubbel mängd mot erbiumsaltet). Men om ena gången jonspektrum, andra gången däremot det odissocierade erbiumsaltets spektrum (på grund af närvaron af öfverskott på färglös jordart) blir föremål för iakttagelser, så är det tydligt, att alla slutsatser med anledning af den relativa intensiteten m. m. äro fullständigt förfelade, isynnerhet när nitratlösningar användts.

Riktigheten af denna uppfattning skulle kunna afgöras genom att undersöka en med öfverskott af yttriumsalt försatt erbiumlösning. Men trots det stora intresse, som skulle vara förenadt med resultatet af en dylik undersökning, var det naturligtvis icke att tänka på att uppoffra en, om än aldrig så liten, kvantitet af det dyrbara erbiummaterial, som jag hade till mitt förfogande. Emellertid kan man ju genom användning af ett mindre rent material komma till en ganska god föreställning om yttriumsalternas verkan. Jag har för ändamålet användt en fraktion från ett holmiummaterial, där yttrium och erbium samlats i den lättlösligaste fraktionen.

[1] Erbiumtartrat löser sig ej i alkalisk seignettesaltlösning.

Digitized by Google

Denna hade visserligen en atomvikt af endast 100,0 motsvarande en erbiumhalt (med något holmium) af endast 13 proc.; men genom fem kromatfraktioneringar bragtes atomvikten upp till 120,8 motsvarande 40,4 % erbium.[1] Genom lika många kromatfraktioneringar erhölls några gram fullkomligt hvit yttria, hvars konc. lösning äfven i flere centimeters långt skikt ej visade spår af absorptionsband. Som detta arbete endast tog få dagar i anspråk kunde jag utan betänkligheter blanda små mängder af de båda fraktionerna, i sådant förhållande, att på hvarje mol. erbiumoxid kommo 20 mol. yttria. De af denna blandning framställda neutrala klorid- och nitratlösningarne utspäddes till en halt af 0,1 mol. erbiumsalt, resp. 2 mol. yttriumsalt. Spektra XII och XIII tillhöra dessa lösningar (100 mm. skikt). Jämte erbiumbanden visa sig tvenne holmiumband, ett mellan andra och tredje erbiumbandet från rödt räknadt — hos nitratet sammanflytande med det förra — samt ett mycket starkt öfver det femte erbiumbandet. Banden 1, 3 och 4 äro fria från inflytande af holmiumbanden. Spektrum XII visar i afseende på dessa band rätt mycken likhet med den koncentrerade erbiumkloridens spektrum, hvilket ju också var att vänta. Endast det tredje bandet öfverensstämmer bättre med jonspektrum. Dissociationen hos erbiumsaltet är således här större än i den koncentrerade kloridlösningen. I nitratets spektrum (XIII) är öfverensstämmelsen med spektra V och VI så godt som fullständig med undantag af, att det första bandet i rödt ännu är synligt. Närvaron af yttriumsaltet ger sålunda åt den 0,1 normala erbiumsaltlösningens spektrum ett alldeles olika utseende allt efter syrans beskaffenhet, under det att utan yttriumsaltet identiska spektra erhållas vid denna koncentration. Intressant är att äfven holmiumbanden, särskildt det i violett, influeras, i det att de äro både bredare och intensivare i nitrat- än i kloridspektrum. Som det senare — enligt okulär observation — i afseende på detta band obetydligt afviker från jonspektrum skulle man således med användande af KRÜSS och NILSSONS metod finna, att vid tillblandning af rent yttriumnitrat den »komponent», till hvilken ifrågavarande band hör, betydligt ökat sin mängd i för-

[1] Nitratet gaf i 100 mm. skikt och i afseende på erbium 0,1 normal lösning ett, frånsedt holmiumbanden, fullkomligt med spektrum IV identiskt spektrum. Det förefintliga yttriumsaltet hade sålunda i denna utspädning icke märkbart inflytande.

Digitized by Google

hållande till de öfriga! Redan detta visar huru försiktig man måste vara med afseende på slutsatsen angående »uppdelning» af jordarter, dragna af ändringar i relativ intensitet hos absorptionsbanden, i all synnerhet när undersökningen sker på nitratlösning.

Genom undersökningen af erbiumsalternas absorptionsspektra bekräftas således i hufvudsak de slutsatser, som ur växlingarne i praseodymsalternas spektra kunde dragas. Men på grund af absorptionsbandens större skärpa och de mera utpräglade olikheterna torde variationerna i erbiumsalternas absorptionsspektra kunna betraktas som ett fullt afgörande bevis för riktighetan af OSTWALDS uppfattning af ljusabsorptionen i saltlösningar.

Resultaten af föreliggande och andra invändningsfria undersökningar öfver ändringar i de sällsynta jordarternas absorptionsspektra, kunna på följande sätt sammanfattas.

1) Vattenlösningar af olika salter af en och samma bas gifva vid tillräcklig utspädning och vid lika stor optisk koncentration identiska absorptionsspektra, nämligen *jonspektrum*.

2) BEERS lag gäller för utspädda lösningar, åtminstone af salter med starka syror.

3) För koncentrerade lösningar gäller icke BEERS lag, i det att

4) Salt af olika syror i koncentrerade lösningar gifva olika absorptionsspektra, hvilka delvis tillhöra det odissocierade saltet och vid tillräcklig utspädning öfvergå till det gemensamma jonspektret.

5) *Alla omständigheter, som åstadkomma en minskning i dissociationen, frambringa ändringar i samma riktning hos spektra, ändringar, som äro olika hos olika salter af samma bas.*

6) Lösningar, som innehålla metallerna i form af komplexa joner, gifva mycket afvikande spektra.

7) Närvaron af färglösa jordarter i stort öfverskott åstadkommer genom minskning i dissociationen ändringar i spektra, hvilka i synnerhet hos nitratlösningar kunna gälla äfven *bandens relativa intensitet*.

Tryckt den 7 mars 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

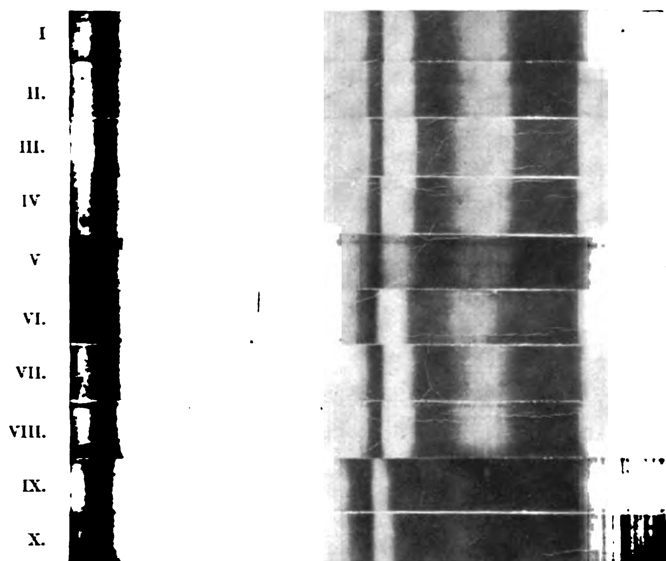


Fig. 1.

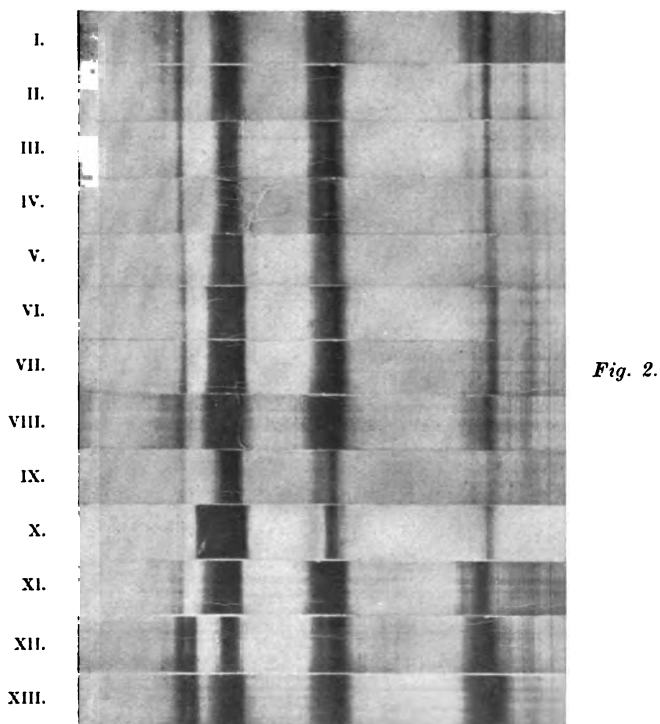


Fig. 2.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 34.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Uppsala.

Ueber die Eigenbewegung der Teilchen in kolloidalen Lösungen.

Von

THE. SVEDBERG.

Zweite Mitteilung.

Mitgeteilt am 5. Dezember durch O. WIDMAN.

Vor einiger Zeit habe ich das Resultat einer experimentellen Untersuchung über die Eigenbewegung der Kolloidpartikeln mitgeteilt. Es wurden für die Quantitäten Amplitude A, Schwingungszeit τ und Viskosität des Lösungsmittels η folgende Beziehungen gefunden:

1. $\frac{A}{\tau} = \text{const.}$
2. Die Darstellung von A als Funktion von η »ergab eine Kurve hyperbolischer Form».

Ich hatte damals davon noch keine Kenntnis, dass in der Tat für die BROWN'sche Bewegung eine mathematische Theorie existiert, die nur auf ihre experimentelle Prüfung wartete.

Die fragliche Arbeit ist in DRUDES Annalen 17, 549 (1905); 19, 289 (1906) publiziert und stammt von A. EINSTEIN, dem erfolgreichen Vertreter der molekülaren Theorie der Wärme[1].

Er folgert für die Bewegungen suspendierter Teilchen eine Reihe interessanter Formeln und reiht daran folgende beachtenswerte Betrachtungen.

[1] Vergl. auch DRUDES Ann. 8, 798 (1902); 9, 415 (1902); 11, 170 (1903); 14, 354 (1904); 17, 132 (1905); 17, 891 (1905); 18, 639 (1905); 19, 289 (1906).

Digitized by Google

»Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmässigkeiten wirklich beobachten lässt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgrösse möglich. Erwiese sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekülarkinetische Auffassung der Wärme gegeben. — — — Möge es bald einem Forscher gelingen, die hier aufgeworfene für die Theorie der Wärme wichtige Frage zu entscheiden!» — Im Mai 1905 schreibt EINSTEIN: »es ist möglich, dass die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten »BROWN'schen Molekülarbewegung» identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, dass ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte». Gegen Ende 1905 steht die Sache schon etwas besser. Aus den Arbeiten von SIEDENTOPF und ZSIGMONDY[1] ist es nämlich hervorgegangen, dass »nicht nur die qualitativen Eigenschaften der BROWN'schen Bewegung, sondern auch die Grössenordnung, der von den Teilchen zurückgelegten Wege durchaus den Resultaten der Theorie entsprechen. Ich will hier nicht eine Vergleichung des mir zur Verfügung stehenden dürftigen Erfahrungsmaterials mit den Resultaten der Theorie anstellen, sondern diese Vergleichung denjenigen überlassen, welche das Thema experimentell behandeln.»

Die EINSTEIN'sche Formel für den von einem suspendierten Teilchen zurückgelegten Weg lautet:

$$\sqrt{\overline{\Delta_x^2}} = \sqrt{t}\sqrt{\frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{3\pi kP}}.$$

in der

Δ_x = die Weglänge.
t = die entsprechende Zeit.
R = die Gaskonstante.
T = die absolute Temperatur.
N = die Anzahl der Moleküle in einem Grammmolekül.
k = die Viskosität des Lösungsmittels.
P = den Radius des (kugelförmig gedachten) Teilchens — alles in c. g. s. Einheiten — bedeuten.

---

[1] Vergl. auch M. GOUY, Journ. de Phys. (2) 7, 501 (1888).

Digitized by Google

Oder nach der von mir in dem zitierten Aufsatz benutzten Schreibweise

$$4\,A = \sqrt{\tau}\sqrt{\frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{3\pi\eta P}}$$

wo

$$\triangle_x = 4\,A$$
$$t = \tau$$
$$k = \eta$$

sind.

Bei meinen Beobachtungen waren

$$P = \text{const.}$$
$$T = \text{const.}$$

Da übrigens R, N, π ihrer Natur nach Konstante sind, so lässt sich in diesem Falle die EINSTEIN'sche Formel folgendermassen schreiben:

$$A = C_1\sqrt{\frac{\tau}{\eta}}$$

und nach einer einfachen Transformation

$$\frac{A}{\tau} = C_2\cdot\frac{1}{A\eta}$$

Von mir ist experimentell gefunden

$$\frac{A}{\tau} = \text{const.}$$

Es muss also

$$C_2\cdot\frac{1}{A\eta} = \text{const.}$$

oder

$$A\eta = \text{const.}$$

sein.

Letzteres ist nun die Gleichung einer Hyperbel, also eben die von mir auf experimentellem Wege gefundene Beziehung zwischen A und η.

Wir können ferner untersuchen, ob die von mir gefundenen Amplitudwerte mit den aus der EINSTEIN'schen Formel berechneten übereinstimmen.

Es ist

$$R = 8{,}31\,.\,10^{7}$$
$$N = 4\,.\,10^{23}$$
$$T = 292$$
$$P = 25\,.\,10^{-7}$$

also

$$A = 1{,}27\,.\,10^{-5}\sqrt{\frac{\tau}{\eta}}\ \text{cm.}$$

Digitized by Google

Das Resultat ist in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

Lösungsmittel	τ	$\eta \cdot 10^8$	$A_{gef.} \cdot 10^4$	$A_{ber.} \cdot 10^4$	$C = A_{gef.}/A_{ber.}$
Aceton	0,032	2,3	3,1	0,50	6,2
Aethylacetat	0,028	4,6	2,0	0,31	6,4
Amylacetat	0,026	5,9	1,5	0,27	5,6
Wasser	0,013	10,2	1,1	0,14	7,8
n-Propylalkohol	0,009	22,6	0,7	0,04	17,5

Die berechneten Werte sind zwar bedeutend kleiner als die gefundenen, das Verhältnis C zeigt aber gute Konstanz und die Formel von EINSTEIN ist also bis auf eine Konstante mit der Erfahrung übereinstimmend. Die Konstante hat für n-Propylalkohol einen sehr abweichenden Wert, was sich aus der Winzigkeit der entsprechenden Amplitude und der damit verknüpften Ungenauigkeit der Beobachtung erklärt. Nehmen wir das Mittel aus den übrigen, so wird

$$C_{med.} = 6,5$$

und also

$$A = 1,63 \sqrt{\tau} \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta P}} \qquad \text{cm.}$$

Über die Gültigkeitsgrenze dieser Formel sind wir noch nicht ganz im klaren. EINSTEIN giebt an, dass dieselbe für kleine Werte von τ nicht mehr gilt. Es scheint mir übrigens, dass die geforderte Beziehung zwischen A, τ und P bei $\eta = \text{const.}$

$$\frac{A}{\tau} = C_3 \cdot \frac{1}{AP}$$

nur innerhalb beschränkter Intervalle gültig sein kann.

Die gefundenen Übereinstimmungen, besonders das schöne Gesetz

$$A\eta = \text{const.}$$

sind allerdings sehr beachtenswert und sprechen durchaus dafür, dass die Erörterungen von EINSTEIN der Hauptsache nach richtig sind. Die klassischen Formeln der Thermodynamik sind also aller Wahrscheinlichkeit nach nicht in jedem Falle als unbeschränkt gültig zu betrachten.

Uppsala, Chemisches Universitäts-Laboratorium, Dezember 1906.

Tryckt den 22 januari 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 35.

Tjärbränning i mildalar.

Af

JOHN KÖHLER.

Med 1 tafla och 23 textfigurer.

Meddelad den 14 november 1906 af P. KLASON och H. G. SÖDERBAUM.

För framställning af tjära i mildalar använder man hufvudsakligen virket från gamla furustubbar, *töre*. Virket tages först sedan stubben efter trädets afverkning någon tid, vanligen 7 à 8 år, kvarstått på rot, då denna är lättare att uppbryta och under hvilken tid splinten murknar och faller bort och kärnan, den egentligen tjärgifvande delen, så småningom uttorkar, hvarigenom tjäran kommer att innehålla mindre vatten.

Under luftens och ljusets inflytande oxideras äfven de i veden förekommande hartssyrorna[1] och öfvergå från att ha varit kristalliniska till amorfa, hvarigenom man erhåller en mindre grynig tjära. Att törebildningen, såsom man antagit, äfven skulle åtföljas af en med åren skeende ökning af mängden tjärgifvande ämnen, är knappast troligt, då detta ju förutsätter, att ämnen, som äro långt kolhaltigare än veden, skulle kunna nybildas i stubben.[2]

Törets beskaffenhet är mycket olika allt efter den mark, hvarifrån det är taget. Bönderna i Norrland skilja mellan två

[1] KLASON och KÖHLER, Kemisk undersökning af kåda från gran. K. Vet. Akad. Arkiv för kemi 1905, Bd 2, N:o 3.

[2] Undersökningar häröfver, hvilka utföras å prof, som under en följd af år tagas från samma träd, äro under arbete.

Digitized by Google

slag af furu, *skrin* furu, som växer mer långsamt, har mindre ytved och hvars stubbar följaktligen gifva mer töre, samt *fröjdtall*, hvilken växer mycket fort, har mer ytved och hvars stubbar till större delen ruttna. Det rikaste töret erhålles i allmänhet från träd, vuxna på karg och bergig jordmån. Harts- och oljehalten hos ett prof sådant töre har befunnits vara 32,6 %, under det att ett annat prof från okänd växtort gaf 20,5 % harts och olja räknadt på torrsubstans.

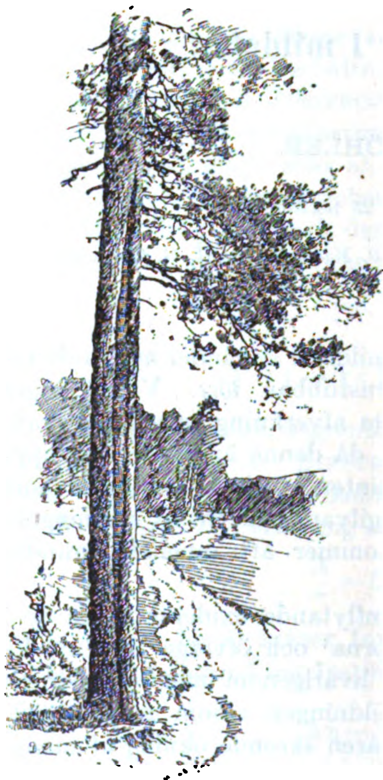


Fig. 1. Jut-tall.

En törebildning under mera ovanliga förhållanden har iakttagits vid Bosjö bruk i Värmland. En skogsmark därstädes blef under drottning Kristinas dagar (1662) afverkad och omedelbart därefter satt under vatten. Denna sjö aftappades år 1886 och fick under fem år stå som träsk, innan den fullständigt torrlades. På den gamla sjöbottnen fann man de präktigaste törestubbar, hvilka således stått under vatten i öfver 240 år. Mellan sina årsringar hade dessa stubbar ett lager af nästan hvitt harts, som ej syntes innehålla någon olja. Halten af harts och olja i detta törematerial visade sig uppgå till ej mindre än 36,7 % räknadt på torrsubstans.

Jämte töret användes till tjärbränning, ehuru i mindre utsträckning, äfven annat furuvirke, i hvilket större mängd tjärgifvande ämnen bildats under trädets växttid. Bland sådana till tjärframställning lämpliga träd skilja bönderna mellan *jut-tall* och *tjärgadd*.

Jut-tall (fig. 1) uppstår, när stammen hos det unga trädet på ett eller annat sätt sårats, t. ex. under skogsafverkning, skogseld eller af annan orsak, hvilket i denna del af stammen

Digitized by Google

föranledt en riklig harts- och oljeafsöndring. Med åren bildas en tjock valk omkring såret, som aldrig öfverväxes af bark. Till tjärbränning böra endast sådana jut-tallar tagas, som uttorka och icke vidare tillväxa.

Ofta kan man iakttaga, hur barren i toppen af en tall börja bli bruna och denna del af trädet så småningom uttorkar. Vid gränsen mellan den torkande och friska delen af trädet synes på barken ett stänk af sotsvarta fläckar och skall man här finna, att en riklig terpentinolje- och hartsafsöndring ägt rum.

Tjärgadden eller *törskate* (fig. 2), som denna sjukdom benämnes, förorsakas af en svamp *Peridermium Pini β corticola*[1], hvars mycelium vandrar genom märgstrålarna till stammens inre. Allt efter som myceliet intränger i stammen, försvinner stärkelsen och det öfriga cellinnehållet, under det att veden genomtränges af terpentinolja och harts, hvilka förhindra svampen att sprida sig nedåt, men äfven hämma ämnesförflyttningen uppåt. På det angripna stället afstannar därför trädets växt, under det att årsringarna på den motsatta sidan af stammen blifva så mycket bredare, och uppstå härigenom ofta vanskapliga former. Har sjukdomen spridt sig rundt om stammen, dör den ofvanför angreppsstället varande delen, och inträffar detta nedanför kronan, uttorkar trädet fullständigt.



Fig. 2. Tjärgadd.

Den skada, som förorsakas af denna svamp är mycket betydande. Ofta lär man kunna finna ända till 20 à 30 % af tallarna i medelålders bestånd däraf angripna.[2] Något annat

[1] Rostrup, Plantepatologi 1902, sid 312 — 5.
[2] Gunnar Schotte, »Skogens yttre faror, dess skador och sjukdomar» Zellén, Lagstiftningen ang. vård af enskildes skogar, Stockholm 1904, id. 175.

Digitized by Google

medel att förhindra sjukdomens spridning än att afverka träden känner man ej.

Utom de nu nämnda tre vedslagen kommer i vårt land intet annat råmaterial till användning vid mildalsbränning, hvaremot man i Finland genom att såra, »*kata*», träden, på konstgjord väg framkallar en riklig hartsafsöndring och på så sätt lätt erhåller tjärved, om ock med den allra största skada för skogsbeståndet.[1]



Fig. 3. Stubbrytning medelst häfbom.

Törets insamling och iordningställande.

Sedan på hösten skörden är inbärgad, börjar arbetet för tjärframställningen. Uppbrytningen af stubbarna sker mestadels innan marken frusit. För stubbens uppbrytning användes allmänt vanlig häfbom (fig. 3), men i vissa trakter gör man äfven bruk af ett slags kedjehäftyg. Vid användningen af detta, hvars konstruktion framgår af fig. 4 och 5, fastgör man kedjan *a* om törestubben och fäster kedjan *b* vid ett fast föremål, en trädstam eller en sten. Genom att omväxlande haka

[1] John Köhler, Om mildalstjärans vräkning samt användning till olika ändamål, Järnkontorets annaler 1905, 7. 597

Digitized by Google

in krokarna *k* och k_1 i länkarna af kedjan *b* allt närmare det fasta föremålet på samma gång häfarmen bändes fram och tillbaka uppdrages stubben. Vid stubbarnas uppbrytning måste naturligtvis den största aktsamhet ägnas däråt, att inga skogsplantor skadas eller förstöras. Med användande af häfbom bör man i hvarje fall lätt kunna undvika att skada ungskogen, men äfven sistnämnda häftyg kan nog, om man är aktsam, utan någon sådan fara användas och vinner man därvid en betydlig kraftbesparing. Emellertid är, af rädsla för skadegörelse å skogen, användandet af detta kedjehäftyg förbjudet å kronoskog inom Västerbotten. Uppbrytningen af

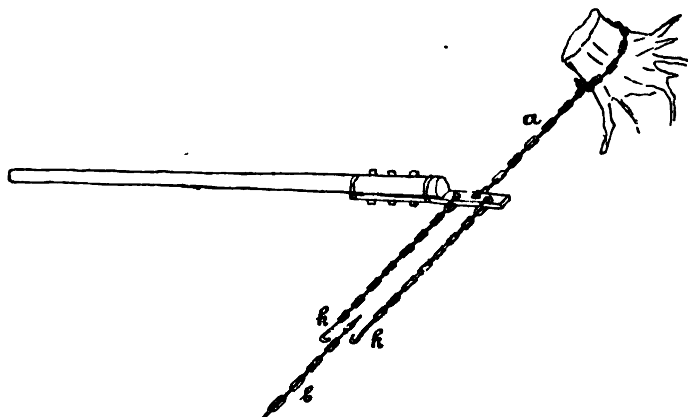


Fig. 4. Kedjehäftyg.

stubbarna är ett hårdt arbete, och kan med vanlig häfbom ibland icke uppbrytas mer än två stubbar pr man och dag, men i gynnsammaste fall 8—10 stycken.

Stubbarna få bli kvarliggande i skogen till dess snön kommit, då de framköras till mildalen, där tjäran skall brännas. Där klyfvas de, medan de ännu äro frusna, i större stycken, hvilka uppläggas i stackar till våren, då töreveden, när den är väl torr, vidare sönderhugges i mindre stycken och all den murkna ytveden väl bortrensas. Den så iordningställda tjärveden upplägges i famnar nära dalen.

Med den tilltagande skogsafverkningen förefaller som om töretillgången borde hafva blifvit betydligt rikare, men icke förty måste man säga, att den minskade tjärbränningen i Norr- och Västerbotten åtminstone till en del orsakas af, att åtkom-

Digitized by Google

sten af töre för bönderna försvårats. Skogarna ha bönderna till största delen afhändt sig, och det töre, som erhålles efter nutida afverkning, då träd med mindre dimensioner afverkas, blir icke af samma värde som de väldiga törestubbar, som förut erhöllos. Ej heller tillåta bolagen andra än sina arrendatorer att taga töre från sin mark. Staten har ökat sitt förvärf af skogar och tillåter endast mot en viss afgift och under vissa skyddsbestämmelser, att töre tages från kronoskog. Af dem som bränna tjära, är det därför endast ett mindretal bönder,

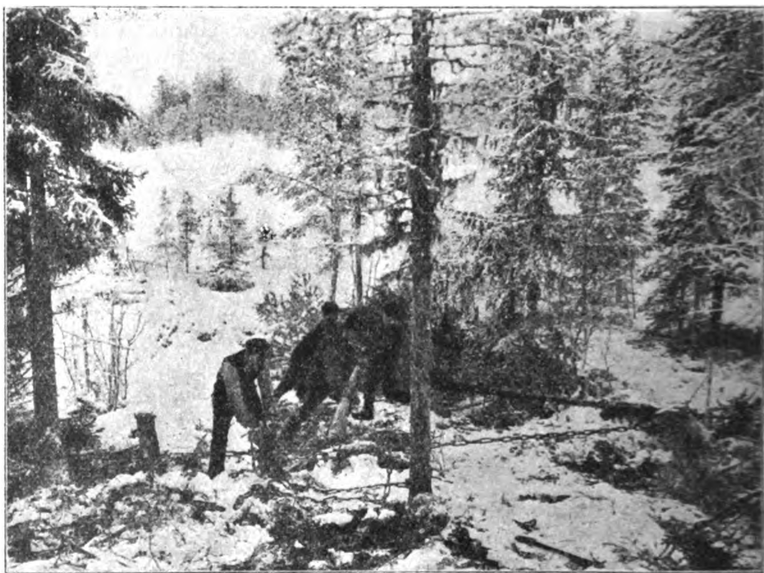


Fig. 5. Stubbrytning medelst kedjehäftyg.

som kunna hämta töre från egen mark. De allra flesta tjärbrännare äro fattigt folk, torpare och icke bofasta personer.[1] För de jordägande bönderna får tjärbränningen endast betraktas som en biförtjänst och bör arbetet med tjäran icke ske på bekostnad af jordbruket, något som ej heller behöfver vara fallet, då det drygaste förberedande arbetet för bränningen utföres under vintermånaderna. Läggningen af dalen, bränningen och forslandet af tunnorna till tjärhofvet bör äfven kunna vara afslutadt till början af juli, då inbärgandet af skör-

[1] J. Köhler, loc. cit.

Digitized by Google

den vidtager. För icke självägande, torpare och andra, spelar tjärbränningen i vissa trakter af Norrland en ofantligt viktig roll. Många af dessa hafva i tjärbränningen sin viktigaste inkomstkälla, och den dag, som tjärdalen lägges och de skola skörda frukterna af vinterns arbete, är för dessa människor en märkesdag och firas såsom en fest. Då emellertid, som sagdt, åtkomsten af töre icke är lika lätt nu som fordom, då skogen utgjorde en allmänning, hvaraf alla kunde taga efter behag, ha de ändrade ägorättsförhållandena gjort lifsuppehället för denna fattigare delen af Norrlands befolkning i hög grad försvåradt. Men då det för skogsbeståndet endast kan vara af nytta, att töret brytes och jorden göres tillgänglig för frön till nya plantor, synes som om åtminstone icke staten borde beskatta tjärbräningen genom att taga afgift för det töre, som brytes, utan snarare söka finna medel att uppmuntra denna näringsgren. Det har visserligen sagts, att vid uppbrytningen af stubbarna en del skogsplantor skulle bli utsatta för att nedtrampas eller förstöras, men kan detta, som förut antydts, med iakttagande af någon aktsamhet undvikas. Befarade olägenheter i detta hänseende torde icke försvara den afgift, som nu fordras, men som hos befolkningen framkallar en afvoghet mot kronan, som kan taga sig uttryck långt farligare för skogsbeståndet än den skada, som kan tänkas åstadkommen genom någon oaktsamhet.

Den afgift, som erlägges till kronan, är i olika delar af Norrland växlande och tämligen godtycklig utan hänsyn till förekomstens riklighet eller afståndet från transportled. Den bestämmes af jägmästaren. Så betalas i Västerbotten en afgift ungefär motsvarande 50 öre pr lass, och då man i allmänhet kan säga, att det går 3 lass pr famn och en famn ger 1 à 1 $^1/_2$ tunna tjära, gör detta 1 à 1,50 kr. pr tunna, hvilken afgift är ganska afsevärd, när man tänker på den ytterligt ringa dagspenning, som arbetet med tjäran ger. I öfre Norrland kan afgiften ibland gå ned till motsvarande 15 öre pr lass.

Rättighet att få bryta töre å kronoskog erhålles af jägmästaren och anvisas af kronojägare ett visst område, där brytning får ske. Sedan veden, väl rensad, är upplagd i sina famnar, infinner sig kronojägaren för uppskattande af densamma, och ifall bonden till denna tid icke fått all veden rensad eller skrädd, tages nog ofta hänsyn därtill.

Digitized by Google

Angående berörda förhållanden har öfverjägmästare N. SJÖBERG, Piteå, i skrifvelse af 20 nov. 1905 till Kungl. Domänstyrelsen, uttalat sig som följer.

»— — — Med återställande af remissakten den 26 sistlidne oktober och 4 innevarande november N:ris 4848 o. 5045 rörande en af en del fattiga personer i Arvidsjaurs socken framställd anhållan om rättighet att för tjärvirke, inköpt på kronopark inom Öfre Byske revir, få å lämpliga ställen därstädes anlägga dalar och verkställa tjärbränning, enär dylikt virke alldeles icke tål längre transport och lämpliga dalställen ej alltid stå att finna på närmaste hemmansområde, får jag, bifogande vederbörande revirförvaltares yttrande härmed vördsamt anföra följande.

Det kan ju icke förnekas, att tjärbränningen är en rätt viktig, för vissa trakter omistlig förvärfskälla och industri, hvilken med minskningen af den mera skadade timmerskogen säkerligen kommer att taga större proportioner än hittills, äfvensom att uppbrytningen af rötter och stubbar för denna vedtäkt är till väsentligt gagn för återväxten genom den friska mineraljord, som därvid blottas här och hvar just på de ställen, där timmerafverkning skett och nya bestånd äro under bildning. Det torde således icke vara klokt att för denna verksamhet uppresa sådana hinder och svårigheter, att den måste inskränkas till en obetydlighet eller alldeles hämmas, äfven om skogseld skulle kunna tänkas härigenom vållas — under min långa revirförvaltning har jag iakttagit endast *ett* allvarsamt tillbud till eldsolycka genom tjärbränning. Och om man endast för en befarad, högst sällsynt olägenhet skulle inställa all företagsamhet, vore domen fälld öfver en hel del åtgärder, afseende skogsvård och återväxt, såsom risbränning, kolning eller dylikt; och hvad som för 25 år sedan med glesare befolkning och utan brandrotsväsen kunde anses som nödig försiktighet, kan enligt min åsikt ej numera få gälla.

(I början af 80-talet hade nämligen dåvarande Skogsstyrelse förbjudit tjärbränning å kronopark och på grund af detta förbud hade inom Öfre Byske revir all tjärbränning å statens skogar förbjudits, öfver hvilket förhållande klagomål hos mig anförts.)

Jag tvekar därför icke att tillstyrka sökandenas anhållan att på kronopark å lämpligt ställe i närheten af stubb-brytningstrakten få anlägga dalar och där bränna tjära mot villkor,

Digitized by Google

att resp. platser noga rensas från buskar och skogsaffall, *att* ett meterbredt bälte därutanför rundt omkring dalstället fullständigt befrias från mossa, ljung och andra lättantändliga ämnen och begränsas mot skogsmarken af ett upptaget dike, samt *att* vatten under själfva bränningen alltid bör finnas till hands vid dalen.

Därjämte böra kronojägare och bevakare, hvar inom sin bevakningstrakt beordras att under bränningstiden genom ständig patrullering öfvervaka, att säkerhetsåtgärder efterlefvas och ingen vårdslöshet förekommer.

Största garantien mot vårdslöshet under bränningen torde för öfrigt ligga däri, att, om eldsolycka uppstår, förlusten i första hand skulle gå ut öfver tjärbrännarna själfva, beröfvande dem hvarje förtjänst af hela vinterns arbete genom dalbranden.»

Tillverkningen af tunnorna.

Till vinterarbetet hör tjärtunnornas förfärdigande. Virket, furu, tages om hösten eller vintern, och de tillyxade stafvarna få ligga och torka i badstu för att tunnan ej skall gistna. Däraf kommer sig, att stafvarna ibland äro mörka. De hyflas på kanterna medelst en liggande hyfvel med två järn, ett för grof-, ett för finhyfling. Den rätta lutningen mellan laggarnas kantytor bestämmes med en passare eller vinkel (fig. 6), hvarmed såväl breda som tunna stafvar kunna inriktas. Till hvarje tunna tages 15—18 stafvar, lika många för hel- som för halftunna. Tunnbottnarna, som äro spåntade, tillverkas af särskildt skicklig person, hvilken äfven kan hafva detta till yrke och går från gård till gård. Spåret eller *strock* åstadkommes med den s. k. *rifven.* Tunnorna hopsättas af bonden själf. Af vikt är, att laggarnas kanter sluta väl tillsammans i synnerhet på insidan. Skulle de ej på utsidan sluta fullständigt tillhopa, kan detta i någon mån afhjälpas genom att kilar inslås invid laggarnas kanter. Tunnbanden tillverkas af unga granar, som aftäljas på ena sidan och torkas, på det att barken ej skall falla af vid senare behandling. Ämnena inläggas därpå för att basas i en lång, fyrkantig trälåda, hvilken, såsom fig. 7 utvisar, med sin ena ända hvilar på en

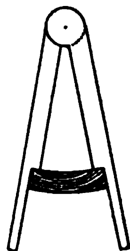


Fig. 6.

Digitized by Google

sten eller upphöjning, under det den andra ändan hvilar på trälocket till en vanlig järngryta. Genom detta lock samt i bottnen af trälådan äro hål upptagna, som inpassas öfver hvarandra och tätas med lera.

Vid basningen fylles trälådan, hvilken i sin bortre ända är tilltäppt, med vattenångan, »*guven*», från det kokande vattnet i grytan, och allt efter som vattnet bortkokar, påfylles mer genom ett särskildt hål i grytlocket. Banden blifva genom denna behandling mjuka och användas omedelbart, ty få de ligga, styfna de åter. Barken får kvarsitta för att smutsfläckar ej så lätt skola framträda.

Tjärdalen, dess läge och byggnad samt läggningen.

Till plats för tjärdalen utser man en för vindar skyddad backsluttning. Om så behöfves, afrödjes den närmast liggande skogen. Gärna söker man äfven, som gifvet är, att förlägga

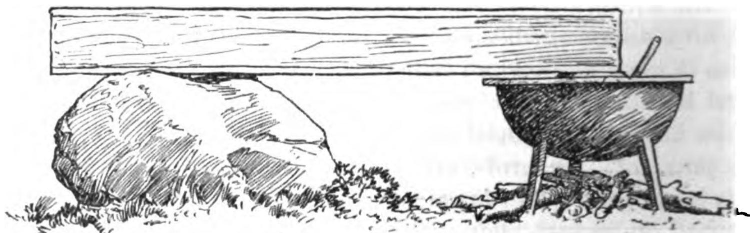


Fig. 7. Tunnbanden basas.

dalen nära transportled och slutligen ej heller allt för långt från hemmet.

Dalarnas storlek är mycket olika. Man har dalar, som endast ge 2 à 3 tunnor men äfven sådana, som gifva ända till 200 tunnor tjära och ännu mer. Det vanligaste torde dock vara dalar gifvande 30—40 tunnor tjära. Ju större dalen är, desto mer tjära ger den i förhållande till vedmängden.

Med backsluttningen, som något urschaktas, sammanbygges en grund, trattliknande träbotten, bestående af tätt lagda granstänger, hvilka uppbäras af starka trästöttor. Denna träbotten är beklädd med näfver, som till ett par decimeters tjocklek täckes af ett lager jord och aska sedan föregående bränningar. I den djupaste delen af dalbottnen sitter »skon»,

Digitized by Google

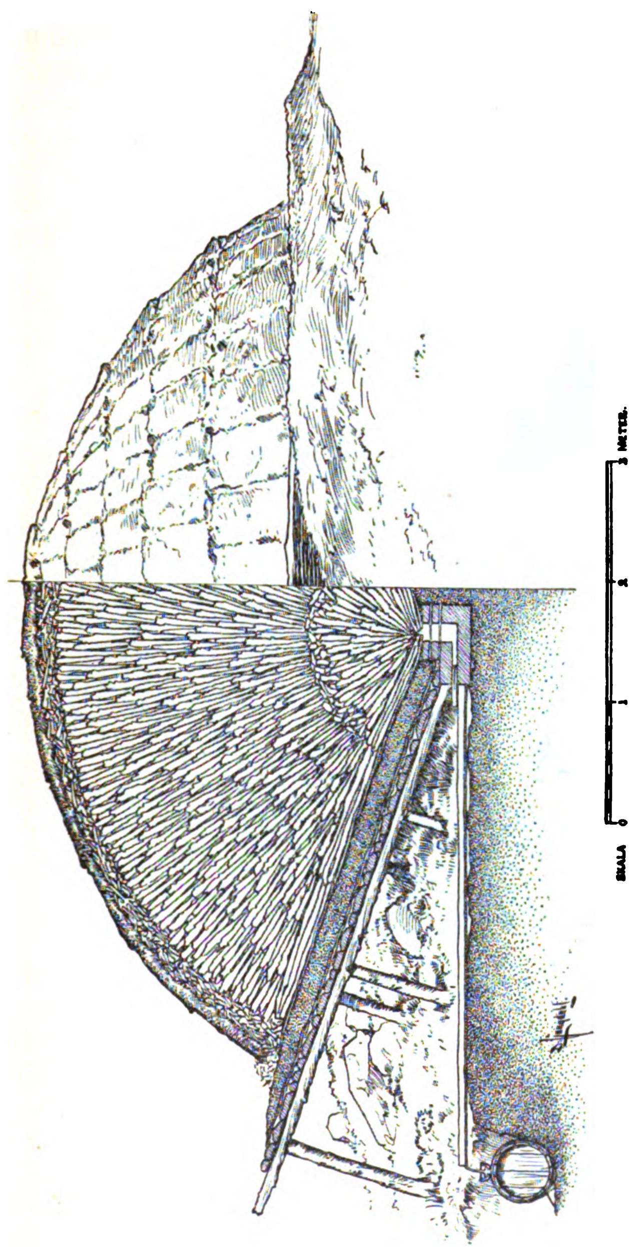


Fig. 8. Genomskärning af dalen.

Digitized by Google

hvarigenom tjäran uttages. Skon består af en träkubbe med en fyrkantig urholkning, från hvilken man för tjärans afledande nära bottnen upptagit ett hål, lätt åtkomligt under dalbottnen. Omkring skons urholkning muras med tegel ett par hvarf i höjd för att hindra jorden komma ner i skon samt för att skydda denna mot elden.

Skon gifves ett nära horisontellt läge, dock med liten lutning bakåt, så att all tjära ej utrinner utan bildar ett tjärlås, hvilket hindrar luften att inkomma genom utloppet.



Fig. 9. Tjäran uppsamlas vid dalen.

Till förhindrande af drag sättes äfven i afloppet en trätapp, i hvars ena kant man urtagit en smal skåra, och genom hvars inskjutande i hålet tjärströmmen kan regleras. Genom en ränna ledes från detta utlopp tjäran till tjärtunnan, men för att undvika att tjäran utspilles, ledes den icke direkt ner i tunnan utan först i ett på densamma stående öskar och därifrån ner genom sprundet. Ibland insättes äfven mellan öskaret och rännan ett träkar (fig. 9), hvarigenom fordras mindre påpasslighet vid ombytande af tunnorna, när dessa äro fulla.

Digitized by Google

För att tjäran icke onödigt länge skall stå i skon, där den kan blifva utsatt för öfverhettning, så att den sönderdelas, är det önskligt, att densamma så fort som möjligt utrinner, hvaraf följer, att lutningen på skon bör göras den minsta möjliga.

Lutningen af dalbottnen är ganska växlande, men torde i allmänhet kunna sägas vara 1,5:5. Är dalen djupare, blir



Fig. 10. Genom löptäkt förtorkad skog.

densamma trögbränd, är den däremot grundare, kan bränningen visserligen drifvas hastigare, men är äfven denna typ långt farligare att bränna, då ju luften med samma vedmassa här kommer åt att spela genom en långt större del af densamma.

Innan man börjar nedbära veden i dalbottnen, måste denna vara beklädd med ett ämne, som hindrar tjäran att komma i beröring med jorden och tillåter, att den lätt rinner

Digitized by Google

ner i skon. Härtill tages löpe, näfver eller träspån. Löpet, som utgöres af stora granbarkar tagna under safningstiden är nog det bästa materialet, men kan icke erhållas utan att skogsbeståndet skadas. Visserligen finnes i Norrlands skogar en hel del oväxtlig granskog, hvars borttagande endast vore till gagn för skogsbeståndet, men insamlandet af löpet sker dock tyvärr icke alltid med hänsyn till skogsbeståndet, och härtill kommer att dessa oväxtliga träd i de flesta fall lämna mindre barkar. Det ger äfven ett sorgligt intryck, när man i skogen



Fig. 11. Läggning af dalen. Klabbveden utlägges.

påträffar dessa hvita afbarkade granstammar, dömda att inom kort förtorka.

Tagandet af löpet kan äfven blifva till skada för omkringstående träd på så sätt, att de afbarkade, sjuka träden bli en härd för insekter, särskildt barkborrar (*Tomicus*), hvilka sedan sprida sig till friska träd. De bönder, som äro aktsamma om skogen, hämta äfven löpet från försumpad skog.

Löpe torde man ock endast använda till betäckning af dalbottnen närmast skon, där tjäran flyter under hela bränningen. Resten af dalbottnen täckes med näfver eller spån. Stundom täckes äfven hela dalbottnen med spån.

Digitized by Google

Löpet insamlas omedelbart före läggningen af dalen och förvaras till den lämpliga tiden för läggningen, på skuggigt, svalt ställe för att icke torka och spricka sönder.

Till dalens täckande användes hvitmossa, hvilken uppskäres i stora kvadratiska stycken och liksom löpet skyddas för att torka till stunden för användandet. Mossan bör om möjligt vara fri från blåbärsris och kvistar, så att den sammanhänger i stora stycken och kommer att utgöra en jämn, likartad betäckning.

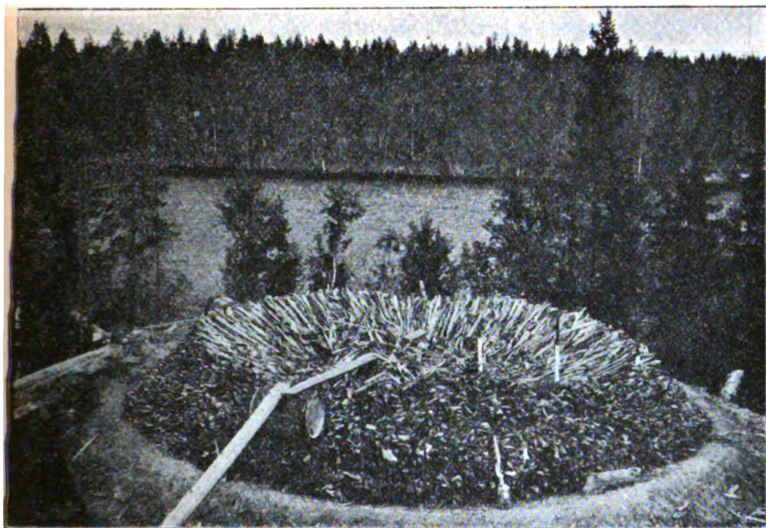


Fig. 12. Läggning af dalen. Tjärveden.

I stället för att täcka delen med mossa använder man ock tundom färskt björkris med löfven kvarsittande, hvarpå lägges sur spink. Detta ger en lätt betäckning, som jämnt genomäpper röken. Mossan kan härtill ibland vara för tung och tät. är alla förberedelser äro gjorda, veden iordningställd och pplagd vid dalen i sina famar, löpet, näfver och mossa inmlade och i beredskap vid dalen samt tillräckligt antal tunor förfärdigade, kan läggningen börja, så snart vädret är lämpgt. Af allra största vikt är, att intet regn faller under läggngen, hvilket sedan vid bränningen skulle göra det svårare t få dalen att taga hetta samt göra tjäran mer vattenhaltig.

Skon rengöres väl före läggningen, hvarefter öfver den-

Digitized by Google

samma lägges ett stort stycke löpe, i hvilket man utskurit ett fyrkantigt hål midt öfver skon. Löpstyckena läggas kant öfver kant och kvisthål eller sprickor i löpet öfvertäckas noga med näfver. Sedan man så belagt dalbottnen till ett par meter från skon med löpe, betäckes resten däraf med näfver eller spån. Ofvanpå löpet lägges i ett par hvarf på hvarandra klabbved i en krans rundtom skon med ändarna pekande åt skon (fig. 11), och på denna uppbygges öfver skon en liten kulle af oregelbundet lagd kortare tjärved. Allt efter dalens storlek utläggas därefter på dalbottnen rundt omkring kullen



Fig. 13. Läggning af dalen. »Spinken» påstjälpes.

två eller flera ringar klabbved med ändarna lagda tätt intill hvarandra. Klabbveden, hvilken, såsom sagdt, är längre och rakare än tjärveden och består af mindre tjärhaltig ved, gör det lättare för tjäran att rinna ner i skon samt skyddar löpet för att genomstickas af törevedens skarpa kanter. Då icke så mycket tjära kan utvinnas ur det underst liggande vedlagret. är detta äfven ett skäl för användandet af en mindrevärdig tjärved närmast dalbottnen. Öfver klabbveden och omkring kullen i dalbottnens midt uppbygges nu dalen af den så tätt som möjligt lagda tjärveden. Denna lägges i samma riktning som klabbveden och med grofändan lagd utåt, så att man er-

Digitized by Google

håller en jämn kulle (fig. 12). Utstående ändar af tjärveden slås in med en träklubba.

Med den gifna vedmängden är det ofta svårt att beräkna dalens proportioner, hvilka för bränningen spela en så stor roll. En låg dal, lagd på en djup dalbotten, är naturligtvis mer hårdbränd än en hög dal på en grund dalbotten, hvilken senare tillåter vinden att spela in från alla sidor.

Ofvan tjärveden stjälpes nu ett lager af frånskrädd ved, den s. k. *spinken* (fig. 13). Mossan, som ej påläggеs förr än omedelbart före tändingen för att den ej skall torka, skall täcka hela dalen så när som på en krans närmast foten rundt densamma, där tändningen sker. Om dalens sidor äro branta, fasthålles mossan medelst pinnar, som slås in i veden. Till följd af att pinnarna dock snart brinna upp, är detta sätt dock mindre fördelaktigt. Bäst är att fasthålla mossan med slanor lagda på dalen. Rundt om milans fot lägges för tändningen spink och spånor.

Vid dalens läggning deltager hela familjen, både stora och små, i arbetet, och äro vanligtvis äfven grannarna behjälpliga. Under skämt och glam pågår läggningen och välfägnaden saknas icke.

Tändningen och drifningen af dalen.

Efter läggningen, som för en medelstor dal vanligen räcker från morgon till kväll, vidtager emellertid den allvarligare delen af arbetet. Tändningen och första dygnet af bränningen är det viktigaste och fordrar den allra största vaksamhet. För ledande af bränningen åtminstone under första dygnet anlitas ofta särskildt sakkunnig tjärbrännare, »brännmästare», hvilken dock samtidigt kan sköta flera dalar, om de icke ligga för långt från hvarandra och då går från den ena till den andra. Brännmästaren, som måste vara en vaken och intelligent person, har vanligen förvärfvat sin skicklighet genom att deltaga i tjärbränningen allt ifrån sin tidigaste barndom och har oftast haft sin fader till läromästare.

Som en egendomlighet förtjänar omnämnas, att utöfvarna af två hvarandra så nära liggande industrier som tjärbränning och milkolning, hvilka båda sedan uråldriga tider höra hemma i vårt land, ofta äro fullständigt främmande för

Digitized by Google

hvarandras handtverk. Så hade tjärbönderna omkring Stryksele i Västerbotten aldrig ens sett en kolmila.

Tändningen af dalen sker vanligen först fram emot aftonen, då vindstilla eller mycket svag vind råder, enär annars risken vore alltför stor för att tändningen, »eldskottet», skulle misslyckas och dalen möjligen brinna upp. Spinken och spånorna tändas rundtom samtidigt eller om luftdrag råder, först på den från vinden liggande sidan, ty i motsatt fall skulle röken förkväfva elden på läsidan.



Fig. 14. »Eldskottet.»

Skulle vid tändningen uppstå något betydligare luftdrag, är det nödvändigt att härför uppställa något skydd, hvilket man uppbygger af bräder eller mera tillfälligt af granar. Allt efter som elden tager sig och drager sig uppåt under mossan följande spinklagret, öfvertäckes fotkransen af dalen med torfstycken. Strax efter tändningen utbolmar från dalen genom den lätta betäckningen en tjock, gråhvit rök, *»geran»*,[1] som insveper hela dalen. Arbetet med tändningen tager olika tid,

[1] Med »geran» menar man egentligen den i början af bränningen uppkommande sura röken.

Digitized by Google

men brukar vara färdigt på en timme. Under eldskottet inträffar den företeelse, som tjärfolket kallar, att dalen »ger ifrån sig». Man hör ett svagt dån inuti dalen och ögonblicket därefter slår elden i långa lågor ut vid fotkransen. Stundom iakttages 1—2 men ofta 5—6 sådana pustningar under tändningen. Fenomenet, som torde få förklaras så, att någon explosiv gasblandning bildas och antändes, är den enda företeelse vid tjärdalen, som påminner om en kolmilas slagning, och hvarvid med all sannolikhet äfven gasexplosioner spela en viktig roll, om de också icke bilda hufvudmomentet däri.

Elden följer spinklagret under mossbetäckningen och når så småningom dalens topp — tidigare om dalen är brant än om den är låg. Den underliggande tjärveden torrdestilleras, och tjäran börjar rinna redan 5 à 6 timmar efter eldskottet.

Om dalen är hög, blir en större vedmassa förtorkad och upphettad till reaktionstemperatur, när elden närmar sig toppen, något som vid denna tidpunkt visar sig i ett starkt tjärflöde och en hastig formförändring af dalens öfre del. Sagda uttorkning och hastiga torrdestillation af veden vid mildalens topp har sin likhet med 1:sta skedet vid milkolning, då genom eldning i trumman en större vedkvantitet blifvit förtorkad och upphettad till kolningstemperatur och kolning på en gång inträder inom hela denna vedmassa. Under det att denna reaktion vid kolmilan åtföljes af att milan kastar, inträder däremot vid mildalen aldrig något sådant fenomen, hvilket äfven kan förklaras af den lätta betäckningen.

Principerna för bränningen i en tjärdal och en kolmila äro hvarandra helt olika. I tjärdalen söker man utvinna möjligast största mängd torrdestillationsprodukter och kolet är endast en bisak, under det att vid vanlig milkolning kolet är allt. Praktiken har sedan långa tider tillbaka och utan alla teorier inrättat sig därefter, och så långt man kan spåra tillbaka i tiden, har äfven kolning och tjärbränning bedrifvits på samma sätt som i våra dagar. Vid torrdestillation af ved är alltid att räkna med ett reaktionsvärme, som uppträder i destillationens första skede, då mest vatten och kolsyra bildas, och hvilket under vissa omständigheter skulle vara tillräckligt för att torrdestillationen, en gång påbörjad, skulle fortlöpa af sig själf. Vid milkolning och tjärbränning är emellertid på grund af vedens vattenhalt detta reaktionsvärme icke tillräckligt, utan måste äfven en del af kolets eller destillations-

Digitized by Google

produkternas förbränningsvärme förbrukas. Vid milkolning är det sålunda destillationsprodukterna, vid tjärbränningen kolet, som hufvudsakligen får förbrinna.

Då vid kolning förbränningen sker inuti milan, måste fördenskull något luft lämnas tillträde till milans inre, och förflyttas förbränningszonen med växande kollager allt längre från milans ytbetäckning. Vid tjärbränningen är förhållandet



Fig. 15. Kolstöten.

rakt motsatt. Förbränningen sker där vid ytan af dalen och luften hindras föga af den tunna betäckningen att fritt tillträda genom denna, men däremot får ingen luft inkomma i dalens inre. Destillationen fortskrider nedåt och inåt dalen allt efter som veden närmast ytan kolas och till största delen förbrinner, och när dalen är utbränd, är den äfven så godt som jämnad med marken. Af densamma återstår endast en liten kolhög (fig. 15). I allmänhet erhåller man 1—1 $^{1}/_{2}$ säck kol pr famn ved.

Digitized by Google

Att största färdighet fordras under tändningen och bränningens första skede beror därpå, att så länge elden icke tagit sig så, att dalen i sin helhet är omgifven af ett glödande skal under den lätta mossbetäckningen, hvilket hindrar luftens tillträde till dalens inre, risken är mycket stor för att ett t. o. m. svagt vinddrag skulle ge anledning till att dalen brunne upp. Det är äfven gifvet, att denna risk är större, när dalen är hög och luften har större spelrum.

Ju tätare veden är lagd, desto bättre utestänges luften från dalens inre. Erfarenheten har lärt, att om dalen är mycket stor, behöfver veden ej vara så tätt lagd som i en liten dal. Till en stor dal behöfver därför ej heller veden vara så fint sönderdelad utan kan tagas något gröfre, hvilket naturligtvis innebär en besparing i arbete.

Röken skall från dalens öfre del söka sig ut genom betäckningen, och denna skall så jämnt som möjligt sjunka ihop. Inga hastiga formförändringar få inträda, hvilket skulle betyda, att elden på detta ställe gått djupare, och att fara möjligen kan uppstå för att elden drager sig nedåt skon. Skulle röken på något ställe blifva häftigare, dämpas densamma genom påkastandet af askblandad jord (*mölja*) från dalkanten, och om å andra sidan röken skulle bli för svag, söker man leda förbränningen till detta ställe genom att afraka betäckningen eller upptaga rökhål. Ibland upptagas rökhål rundt om toppen för att draga elden från midten af dalen, hvarifrån då ej heller någon rök uppstiger. Betäckningen vill man hålla så lätt som möjligt och påkastas icke mera mölja än nödvändigt.

Drifningen af dalen får äfven rätta sig efter dalbottnens form. Har denna från olika sidor icke fullt samma lutning, måste drifningen vara starkare på den sida, där lutningen är störst.

Man får icke drifva upp hettan i dalen hastigare, än att tjäran i rännan först på andra dygnet börjar ryka, hvilket inträffar, när dess temperatur är 60—80°.

Under första dygnet får ingen eld blifva synlig, men väl under de följande dagarna. Ju längre in i dalen förbränningen fortskrider, desto mer söker man uppbringa hettan och redan under andra dygnet afrakar man, om vädret är lugnt, betäckningen vid foten af dalen, så att kolen där ligga blottade, dalen »*gräfves*». Ju närmre slutet af bränningen man kommer, desto mer liknar dalen en glödande kolhög, endast till

Digitized by Google

sin öfre del betäckt af ett asklager och hvarifrån en olidlig hetta utgår. Alltjämt fordras emellertid stor varsamhet, och så snart någon vind förmärkes, påkastas våt spink eller askblandad jord. Den påkastade spinken uttorkar snart och fattar eld, hvarvid höga lågor slå upp från dalen. Spinken får då ersättas med ny, om vinden håller i sig. Något regn sedan dalen tagit hetta skadar icke, utan är snarare till gagn, emedan vattnet omedelbart under ett fräsande ljud förångas, dämpande elden, och sålunda verkar som en lätt betäckning.


Fig. 16.

Till skötande af dalen begagnar sig tjärbrännaren utom af skyffel äfven af en med ett långt skaft försedd träraka (fig. 16).

Under det bränningen pågår, måste dalen vaktas både dag och natt, och får man ofta se, huru en och samma brännare med otrolig uthållighet dygn efter dygn är på sin plats vid dalen.

När tjäran slutat rinna, täckes det kvarvarande kolet under ett tjockt jord- och asklager (fig. 24) och tilltäppes mynningen vid skon. Efter en eller ett par veckor rifves stöten och eftersläckes med vatten. Kolstöten får under svalningstiden icke lämnas utan tillsyn, och som exempel på hur länge elden kan hålla sig, berättades i Stryksele, att en kolstöt, som lades vid midsommartiden och genom en storm upprefs vid jultiden, ännu ej var släckt utan antände dalbottnen, som fullständigt nedbrann. Om lutningsförhållandena vid dalen varit sådana, att jordbetäckningen icke kunnat göras tillräckligt tjock, vågar man af fruktan för att dalbottnen skall brinna upp ibland icke lägga någon kolstöt, utan rifves kolhögen isär strax efter det tjäran slutat rinna, och får kolet brinna upp.

Den första destillationsprodukten innehåller betydliga mängder tjärvatten samt en mycket terpentinoljerik tjära — »fördroppartjära» —, hvilken lätt afskiljer sig i ett lager ofvanpå vattnet. Af fördroppartjära erhålles endast några kannor. Så småningom antager den utrinnande tjäran ordinär sammansättning.

Under bränningens gång pröfvades tjäran tidt och ofta så, att den med fingret ströks ut på en trästicka, och skulle den då hafva en ljus, behaglig färg, kännas fet och lätt krypa in i träet.

Digitized by Google

För att bedöma vattenhalten hos den vid bränningens början utrinnande tjäran neddoppades i rännan en trästicka och fick tjäran från denna i en fin tråd nedrinna på tjäran i rännan. Syntes dessa trådar ofvanpå tjäran hvitskimrande, skulle detta betyda, att tjäran ännu innehölle vatten.

Allt efter det tjärtunnorna bli fyllda, uppläggas de vid dalen i rader och öfvertäckas till skydd mot solen med granris. Huru tjäran, sedan den fått ligga några dagar, undergår en första vräkning, »packning», vid dalen, huru den flottas till tjärhofvet och dess vidare öden är utförligt beskrifvet i Järnkontorets annaler 1905.

Temperaturbestämningar i Jan Larssons i Selslund tjärdal.

Platsen för Jan Larssons dal var delvis väl skyddad genom skogen och själfva backen; för öfrigt låg dalen öppen mot Vindelälfven. Till följd af backens ringa lutning hade dalbottnen måst göras mycket grund, 1:5, och det på dalbottnen liggande jordlagret var jämförelsevis tunt. Skons lutning torde ha varit den minsta möjliga, om den icke rent af hade ett horisontalt läge. Dalbottnen var betäckt med löpe och näfver, veden var af bästa beskaffenhet och tagen å bergig mark. Dalen var lagd af c:a 75 m^3 ved, däraf 13,5 m^3 klabb och 61,5 m^3 tjärved. Utan torfbetäckning var dalens omkrets vid foten 25 meter och mätte öfver toppen mellan motstående punkter vid foten 10,5 meter.

Dalen täcktes af mossa, och kunde på grund af sin höjd och dalbottnens ringa djup betraktas som en bland de farligare. Dalens ägare, Jan Larsson, var känd som en duglig tjärbrännare, som alltid erhöll mycken och god tjära.

Temperaturbestämningarna skedde i trenne 2, 3 och 4 meter långa järnrör inbyggda i dalen såsom af figur 17 framgår. I sin nedre ända voro dessa rör slutna och hvilade på en planka, liggande direkt på löpet och näfvern. För att dessa rör skulle kvarstå i sitt från början gifna läge voro de nedborrade i plankan, och för att utefter järnrören icke skulle kunna uppstå drag, försågs hvarje rör med trattformade asbestskifvor på kortare afstånd från hvarandra tätt fastbundna vid rören. Af samma anledning tillät man icke, att det inre röret sattes närmare skon än 1 meter. Temperaturbestäm-

Digitized by Google

ningarna utfördes med ett termoelement af koppar- och konstentantråd, isolerad med asbestgarn, och hvilket till olika djup nedsänktes i rören. Till följd af den stora hettan vid dalen måste användas ett element af betydlig längd, 11,5 meter. Afläsningarna gjordes å en millivoltmeter, som med koppartrådar var förenad med elementet. Innan millivoltmeterns magnetnål intog jämviktsläget dröjde dock flera minuter, hvarför till hvarje afläsning åtgick i medeltal 10 minuter. De iakttagna temperaturerna äro införda i tab. I—X. För bättre öfverskådlighet äro äfven temperaturerna utsatta å de profilritningar (tafl. 1) öfver dalen, hvilka vid början af hvarje temperaturserie gjordes. Å dessa profiler äro de ställen, där

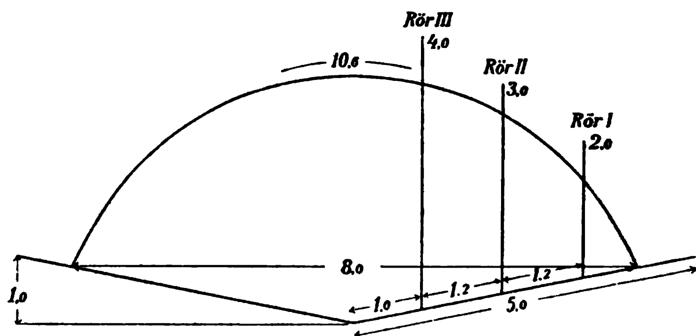


Fig. 17.

temperaturen kan anses hafva varit 270°, förenade, och är det kurva, som härigenom uppkommit, ämnad att ange huru långt kolningen fortskridit i dalen, detta under antagande, att töre skulle börja att kolas vid samma temperatur som vanlig ved.

Den 5 Juli.

Dalen började läggas kl. 7:30 f. m. Tändningen började 10:20 på kvällen. Svag vind rådde då och då, hvarför skyddsgranar måste uppsättas. Dalen gaf ifrån sig 3 à 4 gången. Efter ungefär 1 timme hade tändningen afslutats.

Den 6 Juli.

Kl. 2:20 f. m., alltså 4 timmar efter eldskottet, började tjäran rinna. Prof togs af fördroppartjära (N:o 1 sid. 32).

Digitized by Google

Tabell I.

Rör I Kl. 1 f. m. Efter dalens tändning 2.40 t.		Rör I Kl. 2:25 f. m. Efter dalens tändning 4.05 t.	
meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°
0	32°	0	70°
1/2	65°	1/2	100°
1	100°	1	428°
1 1/2	97°	1 1/2	158°

Tabell II.

Rör III Kl. 3: 20—3: 45 f. m. Efter dalens tändning 5 t.		Rör II Kl. 3: 50—4: 30 f. m. Efter dalens tändning 5.30 t.		Rör I Kl. 4: 30—5: 30 f. m. Efter dalens tändning 6.10 t.	
meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°
0	41°	0	66°	0	93°
1	75°	1	78°	1/2	287°
2	86°	2	187°	3/4	532°
3	95°	2 1/2	101°	1	454°

Redan omkring klockan 8 f. m. började tjäran ryka.

Kl. 9:30 f. m. togs tjärprof N:o 2. Ungefär 5 halftunnor utrunna. Dalen på ena sidan af toppen hopfallen, hvilket anger, att elden nått så högt på den sidan.

Tabell III.

Rör I Kl. 8: 55—9: 45 f. m. Efter dalens tändning 10.35 t.		Rör II Kl. 9: 45—10: 25 f. m. Efter dalens tändning 11.25 t.		Rör III Kl. 10: 35—11: 40 f. m. Efter dalens tändning 12.15 t.	
meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°
0	98°	0	109°	0	105°
1/2	266°	1	117°	1	109°
3/4	356°	1 1/2	266°	2	361°
1	251°	2	305°	2 1/2	361°

Digitized by Google

Kl. 10:25 f. m. Daltoppen förändrar nu hastigt form. faller ned här och där. Tjäran flyter i en stark ström.

Kl. 12:30 e. m. hade 17 halftunnor utrunnit, hvaraf 11 med stor hastighet, c:a 17 min. pr halftunna. När den 17:de halftunnan utrann, var temperaturen i rännan ungefär 1 meter från skon 85 à 90°, vid utloppet 70 à 80°. Den 18:de halftunnan utrann på 18 minuter. Den 19:de halftunnan synes innehålla svartvatten. Dalen för het. Tjärprof N:o 3 togs. Omkring kl. 12:50 e. m. höres under dalbottnen ett smattrande läte, som om elden skulle ha dragit sig nedåt skon. Tjäran är mycket het. Märkvärdigt nog synes ingen betydligare rök från toppen af dalen, hvilket dock sannolikt beror på, att mycken jord och aska kastats på dalen. För att dämpa elden, som synbarligen dragit sig för långt in i dalen och hotar att tända densamma, gjordes medelst långa stakar, som nedrändes från toppen, vida hål, hvilka ifylldes med jord. Stakarna sjönko lätt ned och mycket rök utgick. Efter 1/2 timmes ansträngande arbete härmed, minskades tjärströmmen. Temperaturbestämningar gjordes under och strax efter detta svåra olyckstillbud (tab. III och IV). Af de grafiska tabellerna sid. 30 och 31 framgår äfven hur under denna tid temperaturen hastigt stegrats i hela dalen, och huru temperaturkurvorna vid detta tillfälle nå ett maximum. Så långt inuti dalen som två meter från bottnen vid rör III är temperaturen uppe vid 361°. Kolningsbandet har under samma tid flyttat sig med stor hastighet. så att efter endast 15 timmar nästan hälften af vedmassan synes vara kolad.

Tabell IV.

Rör III Kl. 1:10 e. m. Efter dalens tändning 14.50 t.		Rör II Kl. 2—2:45 e. m. Efter dalens tändning 15.40 t.		Rör I Kl. 2:50—3:20 e. m. Efter dalens tändning 16.30 t.	
meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°
0	95°	0	68°	0	86°
1/2	95°	1/2	72°	1/2	91°
1	110°	1	85°	1	107°
1 1/2	296°	1 1/2	176°		
2	269°	2	220°		

Digitized by Google

Den 7 Juli.

Under natten hade dalen gräfts rundt om foten, hvarigenom hettan betydligt uppbringats.

Kl. 9:45 f. m. hade 41 halftunnor utrunnit. Omväxlande regn och solsken. Blåst. Rören stå på läsidan.

Tabell V.

Rör III Kl. 9: 45—11 f. m. Efter dalens tändning 35.25 t.		Rör II Kl. 11: 05 f. m.—12: 15 e. m. Efter dalens tändning 36.45 t.		Rör I Kl. 12: 25 e. m. Efter dalens tändning 38.05 t.	
meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°
0	88°	0	103°	0	252°
1	270°	1/2	263°	1/4	341°
1 1/2	336°	1	420°		
2	274°	1 1/2	281°		

Vid slutet af undersökningen å rör III började dalen gräfvas på läsidan. Under tredje observationen i rör II regnade det häftigt.

Kl. 12 midd. hade dalen gräfts rundt om, och den stegring i temperaturen, som däraf följer, ger sig äfven tillkänna som ett maximum å kurvorna för rören II och III.

Kl. 5 e. m. hade 46 halftunnor utrunnit.

Tabell VI.

Rör I Kl. 5: 15—5: 30 e. m. Efter dalens tändning 42.55 t.		Rör II Kl. 7: 10 e. m. Efter dalens tändning 44.50 t.		Rör III Kl. 8: 10 e. m. Efter dalens tändning 45.50 t.	
meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°
0	370°	0	119°	0	114°
1/4	454°	1/2	336°	1/2	224°
		1	446°	1	288°
		1 1/4	411°	1 1/2	297°
				1 1/4	286°

Digitized by Google

Tabell VII.

Rör I Kl. 10: 25 e. m. Efter dalens tändning 48.05 t.		Rör II Kl. 10: 30—11: 30 e. m. Efter dalens tändning 48.10 t.		Rör III Kl. 11: 30 e. m.—12: 30 f. m. den 8 juli Efter dalens tändning 49.10 t.	
meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°
0	612	0	167°	0	123
0.2	664	1/2	347°	1	333
		1	459°	1 1/2	335
		1 1/4	400°	1 3/4	235

Kl. 10:25. Svag blåst. Fotmynningar ha upptagits åt läsidan, hvilket visar sig i ett tydligt maximum å temperaturkurvan vid rör III.

Kl. 11:30. Blåsten tilltog så småningom, hvarför fotmynningarna efter hand tilltäpptes.

Den 8 Juli.

Vid 5-tiden på morgonen hade dalkanten nått fram till rör I, som då föll omkull.

Tabell VIII.

Rör III Kl. 10: 15 f. m. Efter dalens tändning 59.55 t.		Rör II Kl. 11: 30 f. m. Efter dalens tändning 61.10 t.	
meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°
0	146°	0	354°
1/2	306°	1/4	629°
1	359°	1/2	694°
1 1/2	254°		

Vid början af denna undersökning hade askan och jorden aftagits rundt om dalen, så att kolet blottats ganska högt upp. Kring toppen uppstego stora eldslågor, kring kanterna blå koloxidlågor. Blåsten, som vid början af undersökningen något

Digitized by Google

lugnats, tog dock snart i igen, hvarför hettan dämpades genom att påkasta våt spink och däröfver aska.

Tabell IX.

Rör II Kl. 12 midd. Efter dalens tändning 61.40 t.		Rör III Kl. 3: 25 e. m. Efter dalens tändning 65.05 t.	
meter från botten	temp. C°	meter från botten	temp. C°
0	195°	0	123°
1/4	391°	1/2	270°
1/2	507°	3/4	368°
3/4	553°	1	374
1	499°	1 1/4	357°
		1 1/2	214°

Kl. 12 midd. hade 61 halftunnor utrunnit. Tjäran synes ännu vara prima, dock kanske något mörkare än förut.

Den 9 Juli.

Kl. 2 e. m. togs tjärprof N:o 4. 70 halftunnor hade då erhållits.

Kl. 4 e. m. togs ytterligare prof N:o 5 på den sist utrunna tjäran.

Tabell X.

Rör III kl. 2: 50 e. m. Efter dalens tändning 88.30 t.	
meter från bottnen	temp. C°
0	323°
1/2	595°
1.10	570°

Kolstöt lades ej af fruktan för antändning af dalbotten, utan fingo kolen till största delen förbrinna[1].

[1] Kolet innehöll 92,8 % C, 1,1 % H och 1,6 % aska.

Digitized by Google

Grafisk framställning af temperaturen i dalen, fig. 18—20.

Å vertikala axeln är temperaturen utsatt och å den horisontella antalet timmar efter dalens tändning.

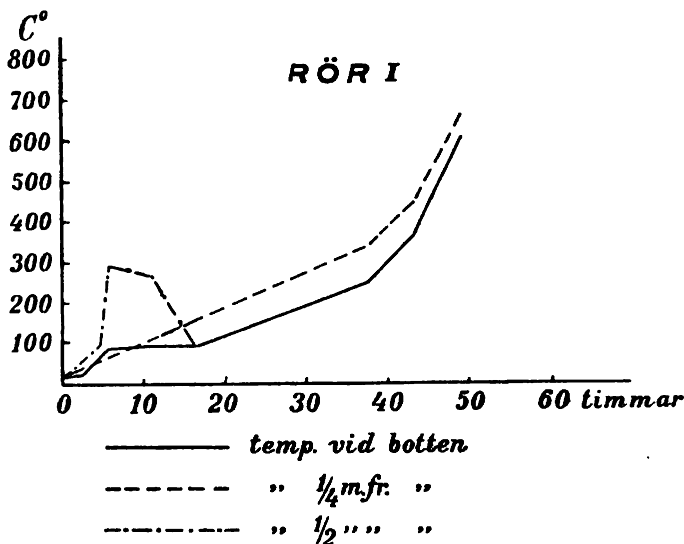


Fig. 18.

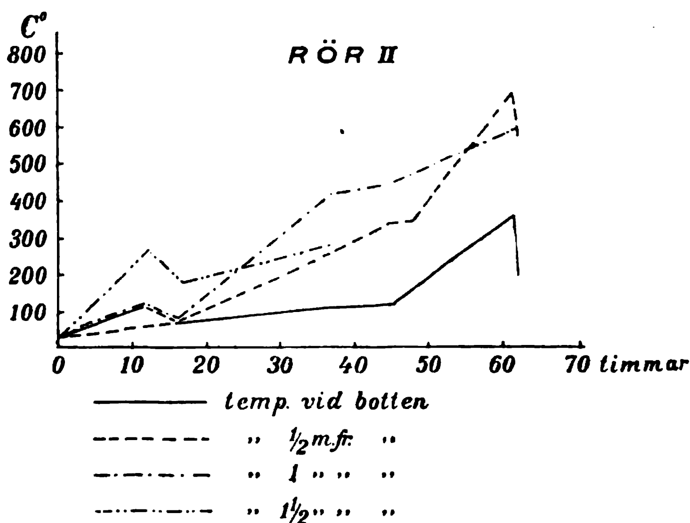


Fig. 19.

Digitized by Google

Å de tagna tjärprofven har den spec. vikten bestämts samt profven underkastats destillation i vakuum (tab. XI), hvilket ur praktisk synpunkt torde vara det lämpligaste sättet att bedöma en tjäras kvalitet. Till hvarje destillationsprof togs 300 gr. tjära och destillationen skedde kontinuerligt utan afbrott under konstant vakuum af 30 m/m. Till undvikande af öfverhettning inleddes en svag kolsyreström i profvet.

Af tabell XI framgår, att fördroppartjäran, såsom förut påpekats, till allra största delen måste bestå af terpentinolja. Prof N:o 2 ur 5:te halftunnan kan betecknas som tjära af or-

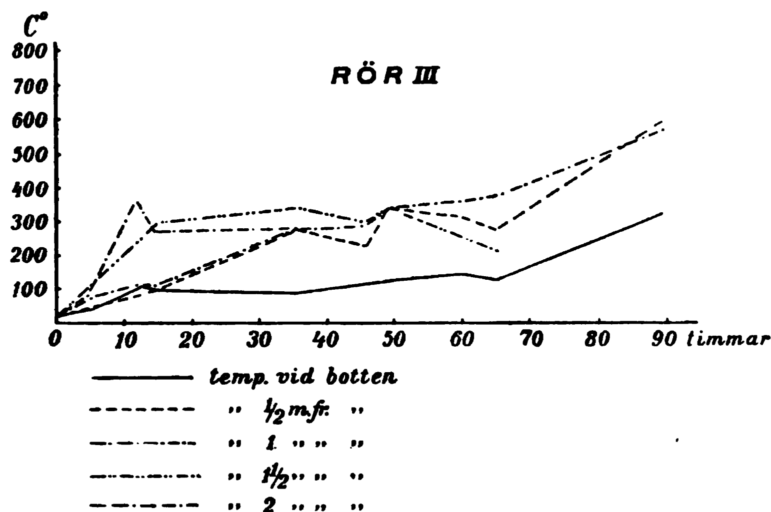


Fig. 20.

dinär beskaffenhet, om man bortser från dess vattenhalt, 2,5%, som vid vräkningen sedermera borttages. Tjäran var, då den utrann, icke grynig utan blef det först efter någon tid och kunde, oaktadt första fraktionen var hög, på grund af sin grynighet icke anses som fin tjära. Det tredje profvet visar tydligt hvad följden blir, när dalen drifves för het. Svartvattnet, som då bildas, är som synes en sönderdelningsprodukt. Hvad beträffar de två sista profven, N:o 4 och 5, visa dessa ett för groftjära normalt destillationsresultat. De båda tjärorna, i synnerhet den sista, voro mycket mörka, liknade svartvatten, hvilket man äfven vid dalen höll dem för.

Vid vräkningen af tjäran från Jan Larssons dal afskiljdes 14 halftunnor svartvatten och pärma, resten, 56 halftunnor,

Digitized by Google

Tabell XI.

Prof	Utseende	Tjärans spec. vikt vid 20°	Fraktion I. —150°			Fraktion II 150°—250°		Fraktion III 250—295°	Beck %	Förlust %
			Mängd i procent af det ursprungliga profvet	Procent vatten i destillatet	Det vattenfria destillatets spec. vikt	Mängd i procent af det ursprungliga profvet	Destillatets spec. vikt	mängd i procent af det ursprungliga profvet		
1. Fördroppartjära	Lättfluten, ej grynig	0.975	42.7	0.0	0.866	16.7	1.021	29.7	8.0	2.9
2. Prof från 5:te halftunnan	Ljus, täml. tjock. grynig	1.066	20.7	11.7	0.932	22.3	1.073	38.0	16.0	3.0
3. Prof från omkr. 20:de halftunnan	Mörk, täml. lättfluten, ej grynig, Svartvatten	1.229	40.3	30.3	—	24.3	1.261	0.0	32.0[1]	3.7
4. Prof taget nära slutet af bränningen	Tjock tjära, ej grynig	1.088	2.3	0.0	—	39.3	1.076	41.3	16.0	2.1
5. Den sist utrunna tjäran	„ „ „ „	—	2.3	0.0	—	40.3	1.081	42.7	13.7	1.0

[1] Destillationen afbröts vid 245°

Digitized by Google

utgjordes af tjära af bästa kvalitet. Vid vräkningen bortgick alltså 20 %, hvilket höga tal har sin förklaring i, att bränningen drefs för fort. 15 à 16 % torde annars få sättas som medeltal. Räknadt på famn ved erhölls ett utbyte af 1,5 tunnor vräkt och 1,8 tunnor ovräkt tjära. Att man erhöll så mycket tjära oaktadt dalen drefs för fort är att tillskrifva den goda veden. Ett medelprof af denna i lufttomt tillstånd innehöll:

Harts och oljor . .	28,04 %
Ved	58,10 »
Vatten (rest) . . .	13,86 »[1]

Samma töreprofs spec. vikt var 0,73.

Vill man på grund af dessa siffror beräkna, huru mycket harts och olja ensamt den i dalen nedlagda tjärveden innehöll, kommer man till mycket höga tal. Antages en kubikmeter tjärved väga omkr. 400 kg., skulle sålunda de använda 62 m^3 tjärved innehålla närmare 7,000 kg. harts och olja. Utbytet af tjära — 3,500 kg. — uppgår således icke till mer än 50 %, om man endast räknar harts och olja till tjärgifvande ämnen. Vid destillation af töre i ugn erhåller man pr m^3 ungefär 50—53 liter tjära och råterpentin. I detta fall erhöll man med mycket god ved 46,7 liter pr m^3., men torde man i allmänhet ej få räkna med mer än 30—32 liter pr m^3., hvilket motsvarar 1 tunna tjära pr famn ved. En dal i Hällnäs, till hvilken veden uppmättes till 29 famnar, gaf 24 1/2 tunnor fin och 1 tunna ordinär tjära. Vid vräkningen bortgick 2 tunnor pärma och 7 1/2 tunnor svartvatten.

Gasanalyser.

Undersökningarna företogos i Sandströms i Pompej dal (fig. 21). Dalen hade ett godt, skyddadt läge, och dess dimensioner voro sådana, att dalen var ofarlig och lättskött.

Enligt uppgift bestod dalen af c:a 10 famnar tjärved och 3 famnar klabbved. Dalen, som tändes den 11 juli kl. 11 e. m. under vindstilla, gaf ifrån sig 5 gånger. Sex timmar efter tändningen började tjäran rinna. För gasprofvens uttagande instacks i dalen först ett groft järnrör, som endast räckte genom

[1] Harts och olja bestämdes genom att veden extraherades med alkohol och eter. Vattnet bestämdt direkt genom torkning af veden vid 105° utgjorde 13.2 %.

Digitized by Google

den hetaste zonen, och som endast tjänade till skydd för ett långt, finare kopparrör, som instacks till olika djup i dalen. Gasundersökningarna utfördes medelst en Orsats apparat, hvarvid dock endast kolsyra, koloxid och syre kunde bestämmas. Hvad syret beträffar kan detta möjligen hafva inkommit under

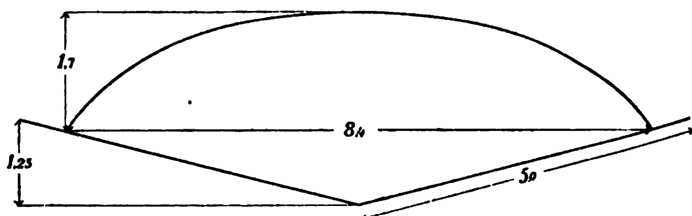


Fig. 21.

proftagningen, men härrör sannolikt från kvarvarande luft i dalen. Profven togos på olika djup och höjd i dalen. Den ungefärliga platsen där hvarje prof togs åskådliggöres af fig. 22.

Af dalen erhöllos $18^1/_2$ tunnor tjära, hvaraf pärma och svartvatten 3 tunnor eller 15 %. Pr famn ved erhölls alltså 1,2 tunnor vräkt tjära.

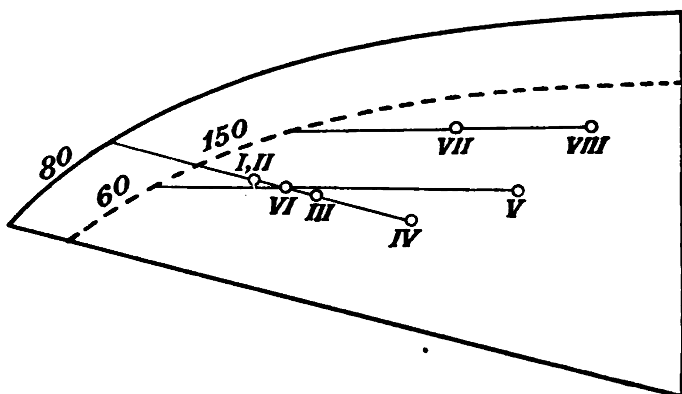


Fig. 22.

Af gasanalyserna framgår, huru sammansättningen af gaserna i dalen ständigt förändras. Att så skall vara förhållandet var ju äfven att antaga, då den tunna betäckningen och det glödande kollagret därunder jämförelsevis lätt tillåta rökgaserna att diffundera in i dalen. Endast ett obetydligt luftdrag behöfves äfven för att gasernas sammansättning på kort tid skall förändras.

Digitized by Google

Tabell XII.

Sammanställning af gasanalyserna.

Profvets nummer	Huru många timmar efter tändningen profvet togs	Profvets läge i dalen: Afståndet utefter dalen till gasröret från dalkanten m.	Profvets läge i dalen: Djup i dalen m.	Hur långt inuti veden profvet är taget m.	Mängd utrunnen tjära när profvet togs Tunna	Väderleken m. m.	Profvets sammansättning: CO_2 %	Profvets sammansättning: O %	Profvets sammansättning: CO %
I	2.45	0.8	0.9	0.6	—	Blåst	17.0	0.7	7.8
II	6.45	0.8	0.9	0.5	—	Blåst. Dalen gräfd	26.0	0.9	15.1
III	8.15	0.8	1.3	1.0	1 1/2	" " "	34.2	0.4	21.2
IV	9.45	0.8	1.9	1.5	2 1/2	Blåst	18.9	1.7	11.8
V	24.00	0.6	2.2	1.5	10	"	24.9	0.2	19.0
VI	25.30	0.6	0.8	0.1	10 1/2	"	30.6	0.4	18.3
VII	27.10	1.5	1.0	0.3	11	"	19.7	0.2	10.6
VIII	31.15	1.5	1.8	Profvet taget i kolet	12	Lugnt, men regn. Dalen gräfd	19.2	0.8	16.1

I prof III innehåller t. ex. gasblandningen, sedan man gjort afdrag för den mängd kolsyra, som härrör från luftens syre under förutsättning af fullständig förbränning, ett öfverskott af 22,7 % kolsyra och 21,2 % koloxid. Efter 1 1/2 timme,

prof IV, utgör samma öfverskott 2,6 och 11,8 %. Då i de okondenserbara gaserna vid vanlig retortkolning kolsyrans mängd förhåller sig till koloxidens som 2:1, är det antagligt, att en del af den här funna koloxiden härrör af kolsyra som reducerats vid sin gång genom det glödande kollagret.

Utom i tjärdalar framställer man särskildt i Värmland tjära på följande sätt, som oftast användes vid husbehofsbränning.

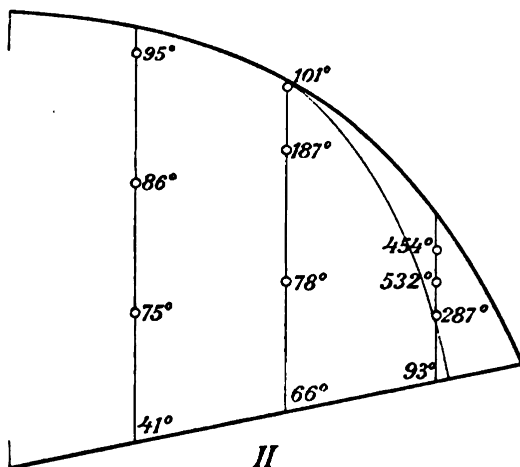
I marken gräfves en kanal, cirka 6 m. lång, 0,30 m. bred och 0,45 m. djup med en stigning af cirka 1 på 10. Bottnen göres rännformig och täckes med näfver, som äfven går något upp mot sidorna, ofvanpå näfvern lägges töret med ändarna korsvis öfver hvarandra, så att en kanal bildas i midten, hvarefter det hela täckes med granris och jord. Tändningen sker nu i kanalens öfre ända, och underhålles elden antingen med en vanlig blåsbälg eller oftast med ett trähjul, hvars vingar ungefär ha en bredd, som motsvara kanalens. På detta vis drifves lågan nedåt, och tjäran utrinner vid kanalens nedre ända. Alltefter som tjäran utdrifvits, kastas jord öfver de glödande kolen och flyttas blästerinrättningen. Beträffande utbytet af tjära, så erhålles här, som man lätt kan tänka sig, betydligt mindre än vid dalbränningen. Enligt uppgift utvinnes nämligen ej mer än cirka 45 liter af $1^1/_2$ gammal svensk famn. Vid behof af mycket små tjärmängder, betjänar man sig af en vanlig gryta, som fylles med töre och lägges upp och ned på en något lutande häll. Rundt omkring grytan muras nu och lämnas blott ett litet hål öppet, hvarigenom tjäran kan utrinna. Eldning sker ofvanpå grytan.

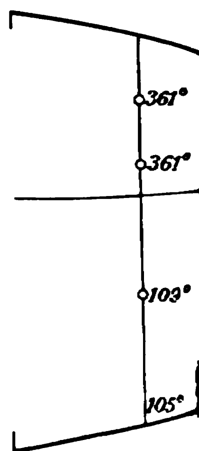
Tryckt den 18 mars 1907.

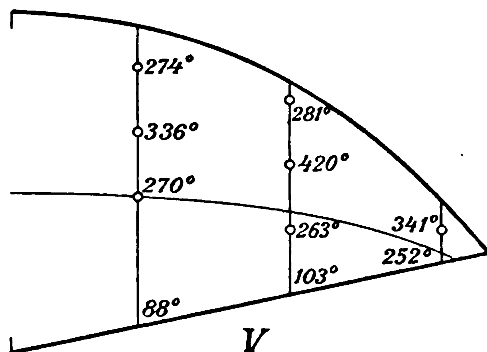
Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

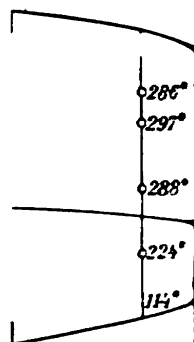
Digitized by Google

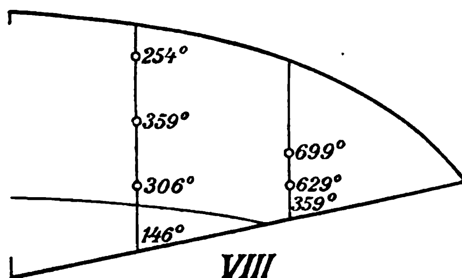
Digitized by Google

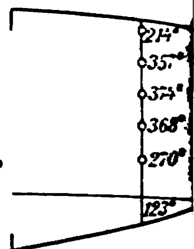








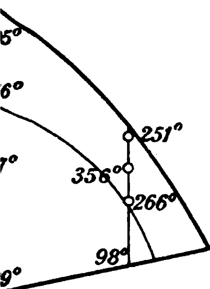


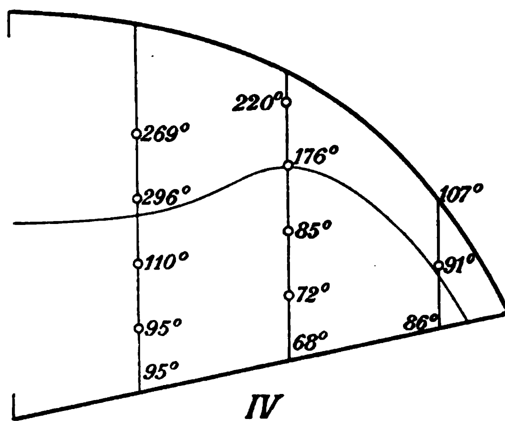


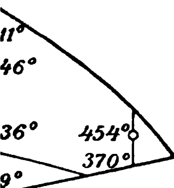


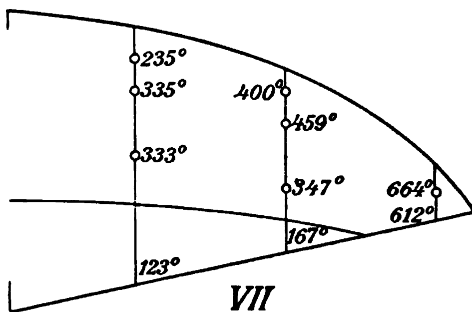
Profiler af dalen vid temperaturbestämningarne, tab. II

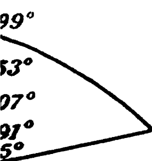
Digitized by Google

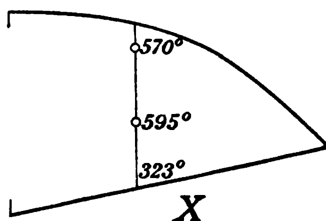

251°
356°
266°
98°


220°
269°
176°
296°
107°
85°
110°
91°
72°
95°
86°
68°
95°
IV


46°
36°
454°
370°


235°
335°
400°
459°
333°
347°
664°
612°
167°
123°
VII


99°
07°


570°
595°
323°
X

2 3 meter.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 36.

Analytisk undersökning af barrvedstjära.

Af

P. KLASON, J. KÖHLER och F. FRIEDEMANN.

Med 2 figurer i texten.

Meddelad den 5 december 1906.

Sedan urminnes tider, åtminstone så länge man känt konsten att bygga fartyg på spant, har trätjära framställts i vårt land. Denna vara var ock en gång i tiden en af våra viktigare exportartiklar och dess handelsmärken äro fortfarande väl kända i intresserade kretsar vida omkring i världen.

Landets hufvudstad torde i ej ringa grad ha haft handeln med tjära att tacka för sin uppkomst. I Stockholm har en gång världens största »tjärhof» legat, och där har tjäran undergått den sista behandlingen för marknaden, den s. k. vräkningen. Ännu kallas norrländsk och finsk tjära å världsmarknaden med ett gemensamt namn »Stockholmstjära».

Det utmärkta sätt, på hvilket handeln med trätjära sedan gammalt varit ordnad, har gjort behofvet af en närmare pröfning af varan mindre kännbar. Man visste i intresserade kretsar af gammal erfarenhet, att de olika handelsmärkena, påsatta af edsvurna vräkare, hade olika godhet och däraf följande olika värden. Vräkarne sortera tjäran efter yttre karaktärer i tre kvalitéer, fin, ordinär och grof tjära, och en lång erfarenhet har gjort, att sorteringen i regeln motsvarar verkligheten. Det fanns sålunda intet större behof af en mera ingående analytisk metod för bedömandet af en trätjäras kvalitet.

Digitized by Google

I denna omständighet torde man kunna söka orsaken till att öfverhufvud ytterst få undersökningar finnas utförda öfver barrvedstjära och, så vidt vi veta, ingen öfver svensk sådan och dock är Sverige det viktigaste produktionslandet af fin barrvedstjära.

Föregående undersökningar rörande denna tjära ha förnämligast gällt utrönandet af dess beståndsdelar särskildt dess fenoler, hvilka äro de ämnen däri, som på förhand kunde antagas ha ett liknande värde som boktjärans kreosot. Förhandenvaron af polyterpener och möjligen derivat däraf försvåra emellertid i hög grad framställningen af tillräckligt ren kreosot ur barrvedstjära.

Man har vidare med större eller mindre säkerhet påvisat en del fettsyror däri. Då emellertid fettsyremängden endast utgör några procent, synes denna del af undersökningarne vara praktiskt sedt af mindre betydelse.

En välbekant beståndsdel däri är kolvätet reten eller den s. k. tjärtalgen. Detta kolväte är närmare undersökt först af WAHLFORSS sedan af EKSTRAND. Nämnda författare hylla den allmänna meningen, att tjärans »grynighet», det som gör den till en »grof» tjära, är reten. Utan att vilja förneka, att tjära kan innehålla reten, härrör dock såsom vi i det följande skola visa i flertalet fall grynigheten af den form af hartssyror som KLASON och KÖHLER kalla kolofonsyror.[1] Först genom deras sönderdelning vid tjärans destillation uppstår reten. Förhandenvaron af detta kolväte i tjäran är sålunda ett tecken till dess öfverhettning, som är liktydig med försämring. Det må ock här erinras om att det i våra dagar så viktiga ämnet paraffin blifvit af REICHENBACH 1830 funnet i ugnstjära af bok- och barrved.[2] REICHENBACH, som gaf ämnet det namn det ännu bär, påvisade att äfven dippelsolja och stenkolstjära innehålla paraffin eller att sådan i större eller mindre mängd bildas vid upprepad destillation däraf. Han förmodade ock att grynigheten i daltjära härrörde af paraffin. Så är dock, såsom antydt, ej förhållandet, åtminstone ej om materialet varit töre. En del här undersökta ugnstjäror voro delvis gryniga af paraffin. Troligen är paraffins uppkomst i en tjära ett tecken till att den primärt bildade tjäran varit en eller flera gånger förgasad.

---

[1] K. Vet. Akad. arkiv för kemi 1905. Bd. 2. 1.
[2] Schw. Journ. 59, 436— och 62, 273—.

Digitized by Google

De som utförligast undersökt barrvedstjära i nu berörda hänseende äro norrmännen K. STRÖM[1] och A. MJÖEN.[2] I båda fallen synas dessa undersökningar närmast blifvit verkställda i farmaceutiskt syfte. Tyvärr ge de ej klar upplysning om de undersökta profvens ursprung och framställningssätt. De lida ock af den svagheten, att barrvedstjärans utan all fråga viktigaste beståndsdel, hartssyrorna, alldeles undgått dem. Men det är just dessa jämte terpenerna, som göra barrvedstjäran såsom bestrykningsmedel värdefull, under det löfvedstjära i berörda syfte har föga eller intet värde. En följd af påpekade förhållande beträffande hartssyrorna är ock, att MJÖEN erhållit hartssyrorna bland fenoler och fettsyror, hvars halt han sålunda i allmänhet angifvit för högt.

I STRÖMS ofvan anförda arbete finnes en kortfattad historik öfver de undersökningar, som öfverhufvud finnas i litteraturen på detta område, till hvilken vi få hänvisa.

Ehuru barrvedstjäran uteslutande användes till bestrykningsmedel, finnes ingen undersökning alls i litteraturen rörande tjärans bedömande just från denna synpunkt. Förklaringen härtill ligger, såsom redan antydt, i den omständigheten, att något behof af en sådan undersökning icke gjort sig i högre grad kännbart.

I och med uppkomsten af ugnstjära framställd ej af töre utan af sågvirkesaffall och s. k. torraksved i ugnar af olika konstruktion blef sakläget rörande trätjärans bedömande ett helt annat. Sådan tjära har nämligen en helt annan kvalitet än daltjära (så benämnes i Norrland tjära framställd i tjärdal) och är af väsentligt lägre värde.

Då sålunda dylik ugnstjära såväl till sammansättning som kvalitet är väsentligen olik den gamla typiska daltjäran, är det påtagligen af största vikt såväl att sammansättningen hos de viktigaste handelsmärkena af daltjära och af tjära af sågvirkesaffall, torraksved och dylikt erhållna vid de inom landet begagnade viktigaste ugnstyperna utrönes som att en praktisk undersökningsmetod för trätjära utarbetas af sådan beskaffenhet, att däraf framgår om möjligt ej blott tjärans kvalitet utan äfven ursprung med hänsyn till använd ugnstyp.

---

[1] Undersøgelser over Norsk tjære, Christiania Videnskabsselskabs forhandlinger 1899 N:o 1.

[2] Om den norska trätjärans kemiska sammansättning. Tekn. Tidskrift 1903.

Digitized by Google

Ett sådant arbete kan påtagligen också vara af stort värde vid förbättrandet såväl af den gamla »grofva» daltjäran som ock af ugnstjära.

Man bör emellertid ej vänta att med efterföljande arbete i fullaste mån ha nått ofvan antydda mål, men vi tro oss dock ha lagt en bärkraftig grund, på hvilken man vidare kan bygga.

De för efterföljande undersökning använda profven af daltjära äfvensom profven från s. k. karbougn vid Grötingen och från rörugn vid Ruuki i Finland ha tagits af en af oss, KÖHLER. De norska tjärprofven äfvensom Arkangeltjära äro inköpta i Trondhjem. Öfriga prof ha erhållits genom förmedling af ingeniör H. BERGSTRÖM. De flesta prof äro tagna under åren 1904 och 1905.

Från praktisk synpunkt har undersökningen gifvit till hufvudresultat, att tjärans fraktionerade destillation i lämpligt vakuum är den viktigaste operationen för fastställande af dess kvalitet. Af densamma framgår i de flesta fall, huruvida tjäran är framställd i tjärdal eller ugn, huruvida materialet varit töre eller ved. Men är detta kändt, är därmed ock tjärans kvalitet gifven.

I. Tjärans fraktionerade destillation.

För att bestämma tjärans kvalitet samt för att kunna jämföra de olika tjärorna, hafva dessa uppdelats genom destillation i olika fraktioner. Om lika stora kvantiteter skola erhållas i de olika fraktionerna vid tvenne destillationer af samma tjära, måste enligt vår erfarenhet följande normer noggrant iakttagas:

1. Destillationen måste ske i konstant vakuum med kontinuerlig fraktionering.
2. Samma utgångskvantitet tages vid destillationen.
3. Destillationen måste ske med samma hastighet.
4. En indifferent gas inledes för att i sin mån hindra öfverhettningar och utjämna destillationsförloppet.

Vakuumdestillation är nödvändig, emedan man då slipper använda hög temperatur, hvilken förorsakar å ena sidan öfverhettningar, som föranleda oregelbundenheter vid destillationen af tjäran, å andra sidan sönderdelningar af de i tjäran förekommande föreningarna. Vakuum skall dessutom vara kon-

Digitized by Google

stant, för att alltid samma mängd skall öfverdestillera mellan samma temperaturintervall, hvilket är nödvändigt, för att fraktionernas storlekar hos de resp. tjärorna skola blifva sinsemellan jämförliga. Beträffande destillationen för öfrigt, så bör den vara kontinuerlig, emedan ett afbrott i vakuum och förnyad upphettning lätt åstadkommer öfverhettning och sönderdelning, af hvilka den förra just är den faktor, som mest bidrar till, att olika kvantiteter af de resp. fraktionerna af en tjära öfverdestillera vid upprepad destillation af densamma.

Naturligtvis bör äfven, såsom anfördt, samma mängd tjära tagas vid destillationen, för att resultaten skola blifva jämförbara, liksom äfven en viss destillationshastighet bör fastslås, då det i allmänhet går öfver relativt mera, ju snabbare destillationen förlöper. Inledandet af en indifferent gas, t. ex. kolsyra, bidrar som bekant till att destillationen går jämnare, hvarjämte den förhindrar oxidation af de i tjäran förekommande föreningarna. Destillationen verkställes med en apparat af följande utseende (fig. 1).

B är en 500 cm³ fraktionskolf, hvilken är omgifven af en asbestmantel, försedd med ett observationsfönster af glimmer. Genom korken äro införda termometer samt rör för inledande af kolsyra. Upphettningen sker bäst med en kransbrännare, af ej för liten diameter. *C* är ett litet Liebigs kylrör, som måste hafva sådana dimensioner, att å ena sidan de lätt flyktiga föreningar, som finnas i tjäran kunna fullständigt kondenseras, å andra sidan de mot slutet öfvergående hartssyrorna äro i stånd att taga sig fram. Lämplig längd å ytterröret är cirka 1 till 2 dm. och innerröret, hvars utvidgning upptill är excentriskt för att ej något af destillatet skall kvarstanna, bör vara så pass långt, att i nödfall upphettning med fri låga kan företagas mellan kylaren och apparaten *D*. Denne senare är förfärdigad af Jena-glas och uppbär trenne 200—300 cm³ kolfvar, af hvilka den mellersta har afledningsrör till vakuumpumpen. Proppen *c* tages hälst af kautschuk, då det visat sig, att apparaten *D* då ytterst lätt kan kringvridas, utan att vakuum därvid förändras det minsta.

Vakuumslangen anslutes till midtelkolfven, i hvilken den sista segflutna fraktionen upptages, och står i förbindelse, dels med vakuummetern *E*, dels med en flaska *C*, genom hvilken kan insläppas luft för reglering af vakuet. Flaskan

Digitized by Google

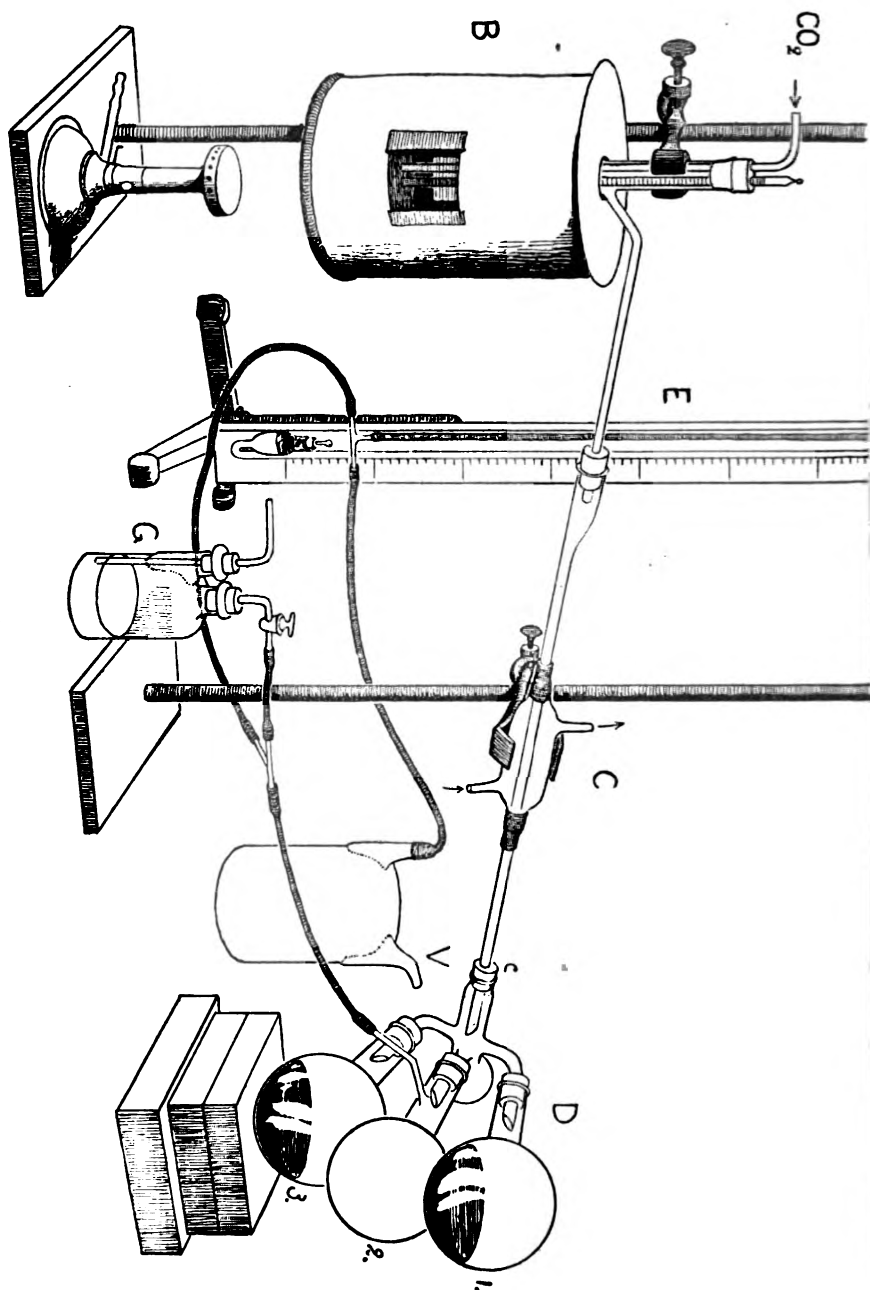


Fig. 1.

Digitized by Google

är delvis fylld med vatten, för att luftens hastighet skall kunna iakttagas. Vakuum åstadkommes med en vanlig vattenstrålspump.

Till kolfvarna 1, 2 och 3 användas kautschukproppar och kylaren förenas med destillationskolfven medelst kork, då röret i slutet af destillationen blir betydligt varmt. Vid destillationen förfares ungefär sålunda:

Kolfven fylles med 300 gr. tjära, hvilket om tjäran är mycket tjockflytande, hälst bör ske med en tratt med lång, vid pip. Vakuum påsläppes nu och bör äfven hälst samtidigt kolsyra inledas, emedan tjäran lätt stiger öfver, om detta sker, när fullt vakuum är rådande. Destillationen har utförts under 30 m/m:s tryck och har högre vakuum ej tagits af flera orsaker. Först och främst måste man ju alltid ha ett visst spelrum för regleringen, d. v. s. man måste kunna nedbringa trycket i apparaten till något under 30 mm. Vidare kan man i många laboratorier på grund af otillräckligt vattentryck ej erhålla ett högt vakuum, och har det dessutom visat sig, att ett mycket högt sådant ej är lämpligt för ifrågavarande destillation. De flesta tjäror låta sig till en början ej destilleras vid 30 mm. tryck, emedan de redan utan upphettning vid ifrågavarande tryck skumma och kunna stiga upp i kylaren; trycket måste då höjas till 50 mm. eller mera för att sedermera, när det mesta af det vattenhaltiga destillatet gått öfver, så småningom sänkas till det ordinära, 30 mm. Upphettningen får härunder ske med stor varsamhet. Skulle det emellertid visa sig, sedan destillationen kommit i gång under ordinärt vakuum, att temperaturen hastigt stiger och att jämförelsevis litet går öfver pr tidsenhet, så är detta ett tecken på, att en öfverhettning ägt rum, men kan denna upphäfvas genom att låta temperaturen sjunka några tiotal grader och ånyo upphetta eller möjligen genom att öka kolsyreströmmen. Inträdande af de normala förhållandena visar sig i allmänhet mycket tydligt, genom att temperaturen hastigt sjunker till en viss punkt, för att sedermera stiga jämnt, under det att destillationen blir så att säga mer gifvande. Vid normal destillation böra ungefär 3 cm³. öfverdestillera i minuten. Som exempel må nämnas följande destillationer af Umeå groftjära:

Fraktion	Normalt förlopp			Öfverhettning			
				I			II
—150°	16 %	sp. v.	0,937	6,0 %	sp. v.	0,887	6,3 %
150—250°	20 %	»	1,041	32,3 %	»	1,018	33,3 %
250—300°	47,0 %	»	—	46,0 %		—	—
Beck	14,0 %		—	13,3 %		—	—

Digitized by Google

Som synes, har genom öfverhettningen första fraktionen blifvit ungefär endast $^1/_3$ af normala storleken med som naturligt är en betydligt lägre spec. vikt. Normala förhållanden ha inträdt i och med tredje fraktionen, så att denna och beckhalten blifvit af normal storlek. Ibland fortsätter öfverhettningen hela tiden, hvilket har till följd, att tjäran ofullständigt öfverdestillerar, hvarför beckhalten blir orimligt stor. Härigenom förklaras, att man understundom i litteraturen får se destillationsresultat med beckhalten ända till 60 % och mer.

Första fraktionen tages till 150°. Den består i hufvudsak af enkla terpener, andra kolväten och fenoler.

Andra fraktionen tages från 150°—250°. Den består i hufvudsak af polyterpener, paraffiner och andra indifferenta kolväten samt fenoler.

Tredje fraktionen tages från 250° till närmare 300°. Denna sista fraktion innehåller hos daltjära hufvudsakligen hartssyror och eventuellt hartsoljor. Den är hos daltjära den största. Hos ugnstjära saknar denna fraktion nästan alldeles hartssyror, åtminstone såvida ej töre blifvit användt. Dess kvantitet är därför ej heller så stor. Denna fraktion som hos daltjärorna är mycket tjockflytande och seg, upptages, för underlättande af dess nedrinnande, lämpligast i mellersta kolfven (*E*), till hvilken för samma ändamål vakuumledningen anslutes. Kylvattnet afstänges och borttappas ur kylaren redan vid början af andra fraktionen, så att kylaren blifver uppvärmd, hvarjämte, då tredje fraktionen tages, destillationshastigheten något ökas för att ledningen ej skall svalna och destillatet därigenom hindras att taga sig fram. Lämpligare är dock att härunder med en liten låga uppvärma nedre delen af kylröret. Beträffande destillationens afbrytande, så har för daltjärorna satts gränsen 295°, emedan vid denna temperatur, i fall nämligen förloppet varit normalt, en sönderdelning plägar äga rum, hvilket lätt synes därpå, att vakuum visar en stor benägenhet att sjunka. Destillationsresten, hvilken hos daltjärorna hufvudsakligen utgöres af oxiderade hartssyror, bör efter afsvalningen vara hård och spröd; i motsatt fall har en öfverhettning ägt rum, hvilket äfven såsom förut nämnts visar sig i den orimligt höga beckprocenten.

Vid ugnstjärorna åter kan med ifrågavarande vakuum,

Digitized by Google

30 mm., destillationen i allmänhet ej drifvas så långt som till 295°. Redan vid en viss temperatur, mellan 250—285°, kan ej mera osönderdeladt öfverdestilleras. Återstoden, becket, måste äfven här osönderdeladt vara hård och spröd, ty i annat fall har en öfverhettning ägt rum. Beckhalten hos bägge slagen af tjäror kan erhållas olika stor allt efter destillationshastigheten, som i allmänhet förorsakar en variation af ett par procent. I öfrigt kan vid flera destillationer af samma tjära, vid normalt förlopp, en öfverensstämmelse på cirka 1 % erhållas.

Som exempel må här nämnas tvenne destillationer af daltjära från Uleåborg.

Fraktion	Första destillationen	Andra destillationen
—150°	17,7 %	17,7 %
150°—250°	35,7 %	36,3 %
250°—295°	20,7 %	20,3 %
Beck	22,0 %	22,0 %
Förlust	3,9 %	3,7 %

Vakuet håller sig i allmänhet under hela destillationen ganska konstant utom i början, då de öfverdestillerande gaserna ha en hög tension, och någon gång äfven i slutet, i hvilket fall reglering måste ske med kranen *C* (fig. 1).

II. Bestämmandet af spec. vikten af tjära och fraktioner däraf.

I tabellen äro specifika vikts- och destillationsresultaten å samtliga tjäror sammanförda. Spec. viktsbestämningarna ha å tjärorna utförts med en 100 cm³ kolf med smal hals, och å fraktionerna med en Westphals våg. Samtliga bestämningar äro utförda vid 20°. Medelvärdet för daltjärorna är 1,067 och för ugnstjärorna 1,111. Som synes har ej alltid en tjära af det finaste märket den lägsta spec. vikten, såsom t. ex. hos Uleåborgstjärorna, där spec. vikten står i omvändt förhållande till finleken. Detta förhållande är till en del beroende på hartssyrehalten, så att en tjära med stor hartssyrehalt eller stor tredje fraktion har låg spec. vikt, och kan man i allmänhet i destillationsresultatet se orsaken till de egendomliga spec. vikter som Umeåtjärorna, Ruukkitjära m. fl. uppvisa.

Digitized by Google

Ursprung och kvalitet	Framställningssätt	Råmaterial	Utseende m. m.
Daltjäror:			
Uleåborg, fin	Tjärdal	Töre	Tämligen lättfl., ej grynig
medelfin	»	»	Tämligen tjockfl., grynig
grof	»	»	Mycket tjockfl., grynig
Haparanda, fin	»	»	Tämligen tjockfl., ej grynig
» grof	»	»	Mycket tjockfl., grynig
Umeå, fin	»	»	Myck. lättfl., ej gr., arom. lukt
» ordinär	»	»	Mindre » grynig, » »
» grof	»	»	» » » » »
» fin (Larka)	»	»	Lättfluten, ej grynig
Meldalen (norsk) grof	»	»	Tämligen tjockfl., grynig
Opdal (norsk) fin	»	»	Mindre tjockfl., grynig
Arkangeltjära	»	»	Tämligen tjockfl., grynig
Jösse härad	Tjärkanal	»	Nästan fast, grynig
Umeå svartvatten	Tjärdal	»	Lättfluten, ej grynig
Ugnstjäror:			
Ruuki a	Rörugn	Torr vinterhuggen tallved	Lättfluten, mörk, smågrynig
» b	»		Mindre lättfl., mörk, smågr.
» c	»		Täml. tjockfl., mörk, smågr.
Domnarfvet, ny	Ljungbergsugn	Torraks ved, mest tall med c:a 40 % vatten	Tjockfluten, mycket mörk, »
» gammal	» »		» » » »
Iggesund, kokt	Carbougn	»	Lättfluten, ej grynig
» okokt	»		»
Grötingen, kokt	»	Flottad torraksved	Täml. tjockfl., smågr.
» okokt	»		Mindre » »
Ala, okokt	Gröndals ugn	Rå ribb, mest tall; 50 % vatt.	Mycket lättfl., mycket mörk smågr.
Ljusne,[1] okokt	Rörugn	Tall, gran och töre	Tämligen tjockfluten, »
Fors,[1] kokt	Amer. vagnugn	Gran och tall, 50 % vatten	» lättfluten, »
Umeå	Elfströms ugn	Töre	Tjockfluten, ej grynig
»	»	»	Täml. tjockfl., » »
»	»	Sur ribb	Mörk med beckliknande bitar
»	»	Torr ribb	Täml. tjockfl. m. » »
Lingbo	Milugn	Töre	Lättfluten, ej grynig

[1] Profvet taget af tillverkaren. [2] 1907. [3] 1906.

Digitized by Google

Tjärans spec. vikt vid 20°	Fraktion I — 150°			Fraktion II 150—250°		Fraktion III 250—295°	Beck %	Förlust %
	Mängd i proc. af det ursprungl. profvet	Procent vatten i destillatet	Det vattenfria destillatets spec. vikt	Mängd i proc. af det ursprungl. profvet	Destillatets spec. vikt	Mängd i proc. af det ursprungl. profvet		
1,094	17,7	3,3	1,037	36,3	1,078	20,3	22,0 vid 285°	3,7
1,084	18,3	5,3	1,008	24,3	1,073	38,7	17,7 » 295°	2,0
1,081	16,0	5,7	0,978	20,0	1,075	41,0	18,7 » »	3,8
1,073	14,3	2,0	1,008	33,3	1,058	37,3	14,0 » »	1,1
1,071	11,3	3,3	0,918	21,4	1,049	47,5	16,7 » »	3,1
1,028	26,3	1,0	0,905	18,3	1,046	38,7	13,0 » »	3,7
1,067	16,7	2,3	1,00	18,3	1,056	44,0	20,0 » »	1,0
1,049	16,0	2,3	0,937	20,0	1,041	47,0	14,0 » »	3,0
1,056	25,0	2,0	0,981	24,0	1,040	36,3	14,3 » »	0,4
1,074	18,0	3,3	0,993	21,7	1,064	45,3	13,7 » »	1,3
1,054	16,0	2,0	0.964	23,3	1,034	43,0	16,3 » »	1,4
1,065	10,7	2,0	0,989	32,0	1,045	43,0	14,3 » »	0,0
1,115	13,0	9,3	0,964	17,3	1,049	28,7	35,7 » »	5,3
1,176	43,3	41,0	——	14,0	1,188	0,0	38,7 » 210°	4,0
1,134	22,3	6,7	1,068	41,0	1,126	0,0	35,7 vid 240°	1,0
1,118	18,7	5,7	1,069	33,3	——	12,0	32,3 » 273°	3,7
1,156	12,0	4,7	1,069	44,0	1,132	7,0	36,0 » 255°	1,0
1,115	10,0	10,0	——	46,7	1,076	12,0	26,3 » 265°	4,3
1,136	13,0	6,0	——	44,3	1,108	12,0	30,0 » »	0,7
1,080	13,7	0,0	1,061	53,3	1,074	20,6	11,7 » 285°	0,7
1,077	16,7	4,7	1,061	51,7	1,069	18,7	11,0 » »	1,9
1,123	18,0	0,0	1,073	43,0	1,107	13,3	24,0 » 270°	2,0
1,101	23,3	4,0	1.062	46,3	1.091	11,0	18,3 » »	1,1
1,074	26,3	3,0	1,012	37,3	1,047	13,3	21,3 » »	1,8
——	14,0	3,0	1,054	39,0	1,079	32,3	13 » 295°	1,7
1,100	18,2	0,0	1,045	51,0	1,079	8,0	22,5 »	0,3
1,064	5,7	1,0	——	38,3	1,033	41,3	13,7 »	1,0
1,055	10,7	0,7	1,007	46,7	1,027	32,3	8,0 »	2,3
1,053	5,0	2,7	——	54,0	1,026	17,3	23,3 » 267°	0,4
1,075	9,0	2,8	0,973	50,0	1,045	0,0	37,3 » 250°	3,7
1,053	23,3	3,0	0,962	34,3	1,045	30,7	10,0 » 295°	1,7

Digitized by Google

III. Allmän karaktäristik af tjärorna.

Såsom af tabellen synes, hafva daltjärorna en första fraktion, som i medeltal belöper sig till cirka 16 % med en spec. vikt af 0,978 som medelsiffra under det att motsvarande tal för ugnstjärorna äro 17 % och 1,058. Andra fraktionen däremot företer större skiljaktigheter. Den belöper sig hos daltjärorna till i medeltal 24 % med en spec. vikt af 1,058 som medelsiffra, under det motsvarande tal hos ugnstjärorna äro 44 % och 1,090. Hvad tredje fraktionen beträffar, så företer denna den största olikheten. Medelsiffran för daltjärorna är här 40 %, medan den för ugnstjärorna belöper sig till 15 %. För becket gälla respektive 16 % och 24 %.

IV. Karaktäristik af de olika daltjärorna.

1. *Uleåborgstjära.* Häraf ha undersökts tre märken.

Det finaste märket, hvilket liksom öfriga finmärken af daltjära, ej var grynigt, kunde destilleras utan att i början af destillationen något lägre vakuum behöfde användas, hvilket däremot ej var fallet med de båda andra. Destillationsresultatet hos denna tjära liknar mycket en ugnstjäras, dels med afseende på den för en daltjära ovanligt stora andra fraktionen, dels på den låga tredje fraktionen och det tidiga afbrottet af destillationen vid 285°. Spec. vikten är ock ovanligt hög. Att tjäran oaktadt den höga spec. vikten å fraktionerna I och II (högre än hos de gröfre märkena) har en fin tjäras rang, beror på den stora andra fraktionen och den däraf betingade lättflutenheten samt den låga tredje fraktionen, hvilken för öfrigt mycket liknar ugnstjärornas tredje fraktion, d. v. s. är mer tunnflytande än daltjärornas fraktion.

Af de öfriga märkena var den grofva tjäran, som var ytterst tjockflytande, mycket svår att destillera normalt, men är destillationsresultet i hvarje fall ett slående bevis på, att en mycket tjockfluten daltjära ej har någon ovanligt stor beckhalt (cirka 18 %). Bägge märkena ha högre vattenhalt, än den normala, som uppgår till omkring 2 %.

2. *Haparandatjära.* Denna står Uleåborgstjäran nära. Två märken ha undersökts, fin och grof, af hvilka den förra

Digitized by Google

mycket liknar Uleåborgs fina märke bland annat genom sin stora andra fraktion. Den grofva tjäran var liksom samma märke af Uleåborgstjäran mycket svår att destillera normalt, samt hade liksom denna låg beckhalt (17 %). Vid båda märkena måste lägre vakuum till en början användas. Vattenhalten hos båda tjärorna var normal.

3. *Umeåtjära.* Dessa tjäror äro typer för goda daltjäror. Tre märken, fin, ordinär och grof, ha undersökts. Den fina tjäran utmärker sig för sin lättflutenhet, aromatiska lukt och låga spec. vikt å såväl själfva tjäran som fraktionerna. Den har en hög första fraktion med liten vattenhalt (1 %) samt låg beckprocent, 13 %. Lägre vakuum behöfde vid denna tjära ej användas. Af de öfriga märkena karaktäriseras den ordinära genom sin, som daltjära betraktad, höga spec. vikt å såväl själfva tjäran som fraktionerna samt genom sin höga beckhalt; detta torde få tillskrifvas ogynnsamma omständigheter vid tjärbränningen. Ett annat prof af Umeå fintjära taget hos W. Larka här i Stockholm, har undersökts, och var denna tjära såsom af destillationsresultatet synes, ej fullt af så god beskaffenhet som den förut undersökta.

4. *Norska och ryska daltjäror.* De tvänne norska tjärorna, af hvilka den ena, Opdals fintjära, har rätt låg spec. vikt å sina fraktioner, äro båda typiska daltjäror. Den ryska tjäran har liten första fraktion med hög spec. vikt samt stor andra fraktion. Vid alla tre tjärorna har i början af destillationen lägre vakuum måst användas.

5. *Kanaltjära.*[1] En tjära framställd i s. k. tjärkanal har äfven undersökts. Tjäran hade en mörkbrun färg, var vid vanlig temperatur så godt som fast samt något grynig. Det utmärkande för tjäran är dess höga spec. vikt (1,115), dess låga första fraktion, som till större delen bestod af vatten, den låga hartssyrehalten och den höga beckprocenten, hvilket allt beror på den höga temperatur, tjäran vid tillverkningen varit utsatt för. Tjäran var mycket svår att destillera, och becket, som vid destillationens slut sjöd upp liksom hos ugnstjärorna, visade sig på grund af sina löslighets-

[1] Sådan tjära framställes i Värmland för husbehof; se J. Köhler: »Tjärbränning i mildalar», K. V. Akad. Arkiv för Kemi. Bd 2. N:o 35.

Digitized by Google

förhållanden innehålla en mängd sönderdelningsprodukter, hvilka ock gåfvo sig tillkänna genom beckets mörka färg.

6. *Svartvatten.* I samband med daltjärorna bör det s. k. svartvattnet nämnas, å hvilket äfven en destillation utförts. Som destillationsresultatet anger, består det hufvudsakligen af surt vatten och mörka sönderdelningsprodukter. Det bildas i dalen, när denna går het, hvadan ett misskötande af denna kan förorsaka en tjärbrännare stora ekonomiska förluster.

V. Karaktäristik af olika ugnstjäror.

1. *Tjära från Ruukki i Finland framställd i rörugn.* Tjäran synes vara rätt bra sorterad, ty profven ha samma spec. vikt å första fraktion, som är resp. 22,3, 18,7 och 12 %. a-tjäran saknar dessutom hartssyrefraktion, hvadan den har större spec. vikt än b-tjäran.

Sönderdelningen af tjäran tyckes vara rätt stor i denna rörugn, då beckprocenten är hög å samtliga tjäror, ett förhållande, som torde afhänga af värmeelementet i ugnens botten. Alla innehålla mycket vatten.

2. *Tjära från Domnarfvet framställd i Ljungbergs ugn.* Första fraktionen utgöres hufvudsakligen af surt vatten och beckhalten är hög. Den äldre tjäran har något mera beck än den nyare, hvilket utom på grund af tjärornas olika ålder och däraf möjligen betingade förändringar, beror på att profven tagits på olika ställen i ugnens kondenseringsanordningar.

Becket består till öfver en tredjedel af fritt kol. Att tjäran kan blifva af så dålig beskaffenhet, beror på ugnens konstruktion, i det att rökgaserna ledas direkt på veden, en omständighet som ock gör det möjligt att fritt kol kan förekomma i tjäran.

3. *Tjära framställd i stora plåtugnar af den s. k. Carbotypen.* För aflägsnande af vattnet kokas dessa tjäror, innan de utsläppas i handeln. Beträffande Iggesunds-tjärorna, så har vid kokningen ej mycket mer än just vatten bortkokats, i det att den kokta och okokta tjärans fraktioner ha samma spec. vikt.

Digitized by Google

De bägge öfriga fraktionerna liksom beckhalten äro hos den kokta tjäran något högre såsom naturligt är. Det mest anmärkningsvärda hos tjäran är dess låga beckhalt, hvilken jämte den mycket stora andra fraktionen, som till större delen destillerar öfver mellan 150°—200°, gör att tjäran blir mycket tunnflytande.

Den kokta tjäran från Grötingen är däremot mera skarpt inkokt, hvilket visar sig på första och andra fraktionen, som ha mycket högre spec. vikter än den okoktas, samt på den högre beckhalten. Märkas bör, att de okokta carbo-tjärorna ha samma spec. vikt å första fraktionen.

4. *Tjära framställd i Gröndals vagnugn.* Denna tjära framställd vid Ala är något bättre än carbo-tjäran. Den har en mycket stor första fraktion med låg spec. vikt, samt äfven låg spec. vikt å andra fraktionen, som till större delen öfverdestillerade mellan 150° och 200°. Dessa tjärans nu nämnda egenskaper kunna förklaras därigenom, att den till följd af att retortens gasuttag är upptill en gång destillerats, men det oaktadt har den dock rätt hög beckhalt beroende på, att vissa ämnen hos ugnstjärorna förbeckas såväl då de förvaras en längre tid vid vanlig temperatur, som då de utsättas för högre värmegrader. Vattenhalten är hos denna tjära jämförelsevis liten.

5. *Tjära från Fors bruk* är framställd i en s. k. *amerikansk vagnugn* med furu- och granved, mest det senare, såsom råmateriel. Liksom tjäran från Gröndals ugn är den en gång destillerad i själfva ugnen, men har det oaktadt hög beckhalt. Destillationsresultatet liknar för öfrigt carbo-tjärans.

6. *Ljusnetjära.* Denna framställes i rörugn af en blandning af furu, gran och töre eller ock genom att blanda tjära af furu och gran erhållen i nämnda ugn med tjära af töre framställd vid Lingbo i små ugnar. Profvet var taget af fabrikanten själf. Undersökningen af denna tjära har sitt intresse därför, att af hartssyrefraktionen framgår ett värde, som ligger ungefär midt emellan ugns- och daltjäras värden. Hos samtliga ugnstjäror utom Iggesundstjärorna har det varit nödvändigt att använda lägre vakuum i början af destillationen.

Digitized by Google

7. *Tjära framställd medelst öfverhettad vattenånga enligt Elfströms metod.* Denna tjära är af särskildt intresse, då här töre användts som råmaterial. Som af destillationsresultatet synes har vattenångan ryckt med sig all terpentin, så att första fraktionen är liten med en högre spec. vikt än vatten.

Andra fraktionen är liksom hos andra ugnstjäror stor, men har här en lägre spec. vikt. Tredje fraktionen och beckhalten äro lika stora som hos daltjärorna, hvilket ock är förhållandet med tjärans spec. vikt. Elfströms metod att vräka med koksaltlösning tyckes vara ganska effektiv, då det vattenhaltiga destillatet i första fraktionen blott belöper sig till 1,0 %. På grund af sin ringa terpentinhalt kan denna tjära dock ej mäta sig med de öfriga Umeåtjärorna.

Ribbtjärorna utmärka sig liksom tjärorna framställda af töre genom sina låga spec. vikter å såväl tjärorna som fraktionerna. Tjäran efter torr ribb har genomgående högre spec. vikter än den efter sur samt har dessutom högre beckhalt. Båda tjärorna ha liksom öfriga ugnstjäror en stor andra fraktion.

8. *Tjäran från Lingbo* är framställd af töre i s. k. *milugn.* Destillationsresultatet visar, att man med töre såsom råmaterial äfven i ugn af lämplig konstruktion kan framställa en tjära fullt jämngod med de finaste daltjäror.

Orsaken till skillnaden mellan dal- och ugnstjäror.

Orsaken till olikheterna är att söka i främsta rummet uti råmaterialet, men äfven i framställningssättet. Vid tjärbränning i tjärdal användes töre, som innehåller stora kvantiteter terpentinolja och harts och måste därför naturligtvis lämna en bättre tjära än ved eller sur ribb, som är materialet för ugnskolning. Denna törets rikedom på hartssyror synes bäst på tredje fraktionen, som hos daltjärorna är nästan 3 gånger så stor som hos ugnstjärorna. Hvad becket beträffar, så är det af helt annan beskaffenhet hos daltjärorna än hos ugnstjärorna. Hos de förra består det som förut nämnts till största delen af hartssyrornas oxidationsprodukter, som äro mycket värdefullare än de mörka sönderdelningsprodukter, hvilka utgöra ugnstjärornas beck. Beträffande de olika beckens löslighetsförhållanden skall å annat ställe redogöras.

Digitized by Google

Viskositet.

Viskositeten är vid olika temperatur bestämd med Englers apparat. Viskositetskurvor ha upprättats öfver samtliga tjäror, som undersökts. Temperaturen har afsatts som ordinata, under det tiden uttryckt i minuter utsatts som abscissa.

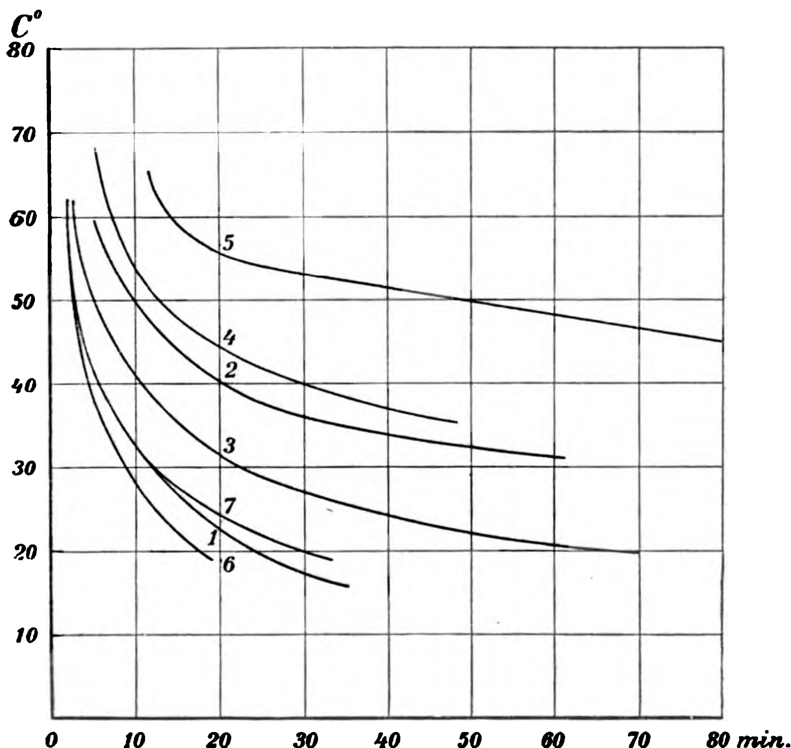


Fig. 2.

1. *Umeå, fin tjära.*

Temp.	Tid
62 ° C.	2′ 7″
57,5°	2′30″
41,7°	5′ 1″
32,2°	9′46″
20,3°	23′41″
16,0°	35′17″

2. *Umeå, grof tjära.*

Temp.	Tid
59,2°	5′20″
51,0°	9′ 5″
46,8°	11′46″
36,0°	30′22″
30,9°	61′20″

Digitized by Google

3. *Uleåborg, fin tjära.*

Temp.	Tid
61,7° C.	2′55″
51,7°	4′52″
41,7°	8′55″
29,5°	24′ 5″
17,5°	69′47″

4. *Uleåborg, medelfin tjära.*

Temp.	Tid
68,5° C.	5′26″
52,5°	11′30″
47,5°	14′31″
38,0°	36′45″
35,0°	48′28″

5. *Uleåborg, grof tjära.*

Temp.	Tid
65,3° C.	11′44″
57,7°	15′55″
54,5°	24′30″
41,0°	105′

6. *Ala, tjära.*

Temp.	Tid
60,8° C.	1′59″
46,0°	3′11″
32,7°	7′, 6″
19,2°	19′21″

7. *Iggesund, okokt tjära.*

Temp.	Tid
60,1° C.	2′ 8″
53,0°	2′50″
41,9°	5′ 3″
29,3°	13′ 0″
19,0°	33′31″

Att finna en konstant lagbundenhet mellan destillationsresultaten och viskositeten låter sig näppeligen göra. Ugnstjärorna äro oftast mycket lättflutna oaktadt hög beckhalt, tack vare sin stora andra fraktion samt ringa hartssyrehalt. Daltjärorna äro merendels tjockflytande vid hög hartssyrehalt, men kunna sådana tjäror äfven vara relativt lättflutna, då de innehålla stor procenthalt lättoljor. Af de undersökta tjärorna har såsom synes Alatjäran den lägsta viskositeten. Därnäst Umeå fintjära och Iggesunds okokta. Hvad Umeå grof och ordinär beträffar, så ha de ungefär samma viskositet. Uleåborgstjärorna åter följa helt och hållet respektive finhetsmärken.

Lösligheten hos beck af trätjära.

Det utmärkande för allt beck efter trätjära är dess nästan fullkomliga olöslighet i petroleumeter, en omständighet som man använder för att skilja den från becket efter stenkolstjära. Såsom skiljemärke mellan ugnstjärbeck och daltjärbeck kan lösligheten i kolsvafla tagas, i det det förra är mer

Digitized by Google

eller mindre olösligt under det det senare är lösligt. Kloroform är det bästa lösningsmedlet. Det löser merendels allt beck om ej såsom vid Domnarfstjäran rent kol (cirka 36 %) finnes i becket. Hvad ugnstjärbecket beträffar, så varierar dess löslighet i olika lösningsmedel. Af becket efter Umeå svartvatten är 26 % olösligt i kloroform, men är detta ej fritt kol, då becket är fullkomligt lösligt i ättikssyra. Äfven beck från Värmlandstjäran har undersökts och visar det på grund af tjärans framställningssätt löslighetsförhållanden som likna ugnstjärornas. Det är just de mörka sönderdelningsprodukterna i becket, svårlösliga i kolsvafla, som gifva ugnstjäran dess mörka färg, hvilken bäst synes om tjäran uppsuges i ett kapillärrör. Ugnstjäran är åtminstone såsom regel i ett sådant alldeles mörk och ogenomskinlig, under det att miltjäran är klar och genomskinlig med växlande färgtoner för olika tjäror, ett förhållande som är ganska naturligt, då *en verkligt fin daltjära kan definieras såsom i det väsentliga en lösning af hartssyror i terpentinolja.*

Bestämning af förbränningsvärmet hos några trätjäror.

Bestämningarna äro utförda med en Berthelots bombkalorimeter. Tjäran hälldes i en liten platinaskål, hvilken medelst en anordning af platinatråd kunde insättas i bomben, hvarvid järntråden som användes till tändning leddes genom tjäran. Vid proftagning af tjäran måste man naturligtvis tillse att generalprof erhålles. Temperaturkorrektionerna äro uträknade med Regnault-Stohman-Pfaundlerska formeln. Å hvarje tjära utfördes tvenne bestämningar och erhölls följande värden:

Ursprung	I	II	Medel-värde
Daltjäror:			
Umeå, fin	8863 K.	8877 K.	8870 K.
» ordinär	8497 »	8490 »	8494 »
» grof	8681 »	8652 »	8667 »
Opdal (norsk) fin	8666 »	8677 »	8671 »
Ugnstjäror:			
Ruukki (rörugn) a	6769 »	6775 »	6772 »
» » b	7170 »	7181 »	7176 »
» » c	6954 »	6956 »	6955 »
Domnarfvet (Ljungbergs ugn)	7367 »	7348 »	7357 »
Ala (Gröndals ugn)	8167 »	8170 »	8169 »
Carbo, okokt	7560 »	7578 »	7569 »

Digitized by Google

Som af tabellen framgår, ha daltjärorna det största kaloritalet, troligen beroende på den höga hartssyrehalten. Så t. ex. har a-märket af Ruukki-tjäran enligt destillationsresultatet ej någon tredje fraktion, hvadan den af de tre märkena har lägsta kaloritalet, under det att b-tjäran, som har största hartssyrehalten, ger den största värmeeffekten. Opdals fintjära och Umeå grofva ge ungefär samma destillationsresultat och ha ock därför samma kalorital. Man kan således af destillationsresultatet i någon mån sluta sig till en tjäras kalorital. Att Domnarfstjäran ger ett högre kalorital än t. ex. Ruukki torde bero på den mängd fritt kol som förefinnes i densamma.

Ugnstjäran har såsom synes ungefär samma kalorimetriska effekt som stenkolen.

Kemiskt åtskiljande af de olika fraktionernas hufvudsakliga beståndsdelar.

Den af oss använda arbetsmetoden. Densamma är grundad på möjligheten, att sedan indifferenta föreningar medelst kalihydrat äro aflägsnade, bestämma och afskilja fenolerna såsom metylföreningar. Såsom den ene af oss för cirka 25 år sedan påvisat, är metylsulfat det bästa metyleringsmedlet. Det användes numera också i stor skala och med fördel för nämnda ändamål.

Gången af analysen är följande: 50 gr. uppväges af fraktionen, och behandlas i en skakflaska med 10 %-ig kalilösning, som bör äga minst denna styrka, emedan fenolerna annars ej fullständigt angripas. Fullt kvantitativt sker i hvarje fall ej denna lutens omsättning med fenolerna i synnerhet de högmolekulära i andra fraktionen, som ha ytterst svag syrekaraktär, men torde i hvarje fall värden erhållas som äro fullt användbara för praktiska behof. En olägenhet är ock, att de indifferenta föreningarna delvis gå i lösning och för att afskilja dessa måste blandningen efter skakningens slut utspädas med vatten till ungefär sin dubbla volym, på det att hufvudmängden lösta indifferenta kroppar må afskiljas. Dessa senare separeras nu i skiljetratt och utskakas den alkaliska fenol- och syrelösningen med eter eller helst kloroform. Till första fraktionen kan kloroform utan olägenhet användas.

under det den i andra fraktionen lätt bildar en emulsion och rycker med sig en massa vatten och fenolsalter, bildande en mörk oljeartad massa, som måste utskakas med eter för de indifferenta föreningarnas afskiljande. Därför är det vid andra fraktionen att föredraga att direkt utskaka lösningen med eter. De afskilda indifferenta föreningarna kunna nu lämpligen upplösas i eter för att befrias från vatten och kalisalter, hvarefter indunstning i luftdrag vid vanlig temperatur och vägning sker. Vid den förra processen får man ej tillgripa vare sig afdunstning i vakuum eller upphettning, då vid dessa operationer i synnerhet de lågt kokande föreningarna i stor mängd förflyktigas.

Ehuru genom utspädningen fenol- och syrelösningen erhållit en stor volym, torde man dock göra bäst i att undvika all indunstning, då försök ådagalagt att fenolerna vid denna process, i synnerhet de ur första fraktionen, lätt förflyktigas och en alltför stor förlustprocent sålunda erhålles.

Den alkaliska lösningen, som, om den kommer från andra fraktionen, jämte feta syror äfven torde innehålla hartssyror, försättes nu med utspädd svafvelsyra, då fenoler och syror utfalla. Hufvudmängden afskiljes i skiljetratt och utskakas återstoden lämpligen med kloroform. Fenolerna hålla sig i det längsta i lösning och kunna ej fullständigt utskakas med något lösningsmedel, hvadan den resterande mängden bestämts genom titrering med på karbolsyra ställd bromvattenlösning. Härvid har det visat sig, att cirka 1—2 gr. kvarstanna i lösning.

Sedan sålunda fenoler och syror afskiljts och vägts, skiljas de förra från de senare genom metylering. Metoden grundar sig därpå, att fenoler ytterst lätt metyleras genom metylsulfat, under det hartssyrorna blott delvis angripas, och sedan som metylföreningar lätt saponifieras med kalihydrat, hvilket ock är förhållandet med de feta syrorna. Fenolernas metylföreningar åter förhålla sig, som bekant, vid saponifikationen liksom indifferenta föreningar. Metyleringen utföres på följande sätt.

Fenoler och syror lösas i alkohol och försättas med en alkoholisk kalilösning af känd styrka, hvarvid minst hälften så mycket kali hydrat måste tillsättas som den uppvägda mängden fenoler och syror. En efter kalimängden beräknad mängd metylsulfat tillsättes, då en så häftig reaktion inträ-

Digitized by Google

der, att den alkoholiska lösningen kokar. Reaktionen förlöper efter formeln:



$$KOR + (CH_3)_2SO_4 = CH_3OR + KOSO_2OCH_3,$$

hvadan en mol. kalihydrat kräfver en mol. metylsulfat. Det hela försättes nu med kalihydrat i öfverskott och upphettas under 5 à 10 minuter i kolf med återflödeskylare, då syrorna erhållas som kalisalter. Det hela hälles i en skål och alkoholen får till större delen afdunsta vid vanlig temperatur, hvarefter vatten tillsättes, då hufvudmängden metylerade fenoler afskiljer sig som en olja, hvilken separeras i skiljetratt. Ännu i lösning kvarstannade metylföreningar utskakas med kloroform. Utskakningen bör göras ytterst omsorgsfullt, på det ej genom resterande fenolföreningar ett alltför stort fel må uppstå i värdet på de icke vattenlösliga feta syrorna, hvilka, som bekant, blott till ett par proc. ingå i tjäran. Är det nu fråga om en första fraktion, där ej några hartssyror finnas, så försättes kalisaltlösningen med utspädd svafvelsyra och syrorna bestämmas som vanligt. Skillnaden mellan det tal man då erhåller och summan af fenoler och syror blir således värdet å fenolerna. Som kontroll kunna metylföreningarna renas med eter och vägas. Såväl feta syror som metylföreningar böra särskildt tvättas med vatten för att befrias från metyletersvafvelsyradt kali, som till en ringa del utlöses af kloroformen ur vattenlösningen.

Har man med andra fraktionen att göra, så erhållas vid bestämningen af syrorna hartssyror och feta syror tillsammans. För att skilja dessa har användts en modifikation af GLADDINGS och TWISCHELLS metod,[1] hvilken grundar sig på det hartssyrade silfversaltets löslighet och det fettsyrade saltets olöslighet i eter. 0,159 gr. delvis oxiderade hartssyror uppvägdes tillsammans med 0,1834 gr. feta syror från första fraktionen af Umeå fintjära. Det hela löstes i alkohol och titrerades med alkoholisk kali och alkaliblått som indikator, tills alkalisk reaktion inträdde. Alkoholen afdunstades och vatten tillsattes. En vattenlösning af cirka 1 gr. silfvernitrat tillsattes, då en lucker brunsvart fällning af silfversalter erhölls. Denna affiltrerades och tvättades samt extraherades direkt med eter i en extraktionsapparat. Härvid

[1] K. DIETERICH: Analyse der Harze, Balsame und Gummiharze, sid. 34.

Digitized by Google

utextraherades det hartssyrade silfversaltet, men äfven fri hartssyra, hvilket möjligen beror på den omständigheten att det hartssyrade kalisaltet spaltas i vattenlösning. Eterlösningen försattes efter extraktionen med saltsyra, då klorsilfver utföll och den bundna hartssyran blef fri. Eterlösningen indunstades nu hastigt för att hindra oxidation och vägdes. Följande mängder hade utextraherats efter nedanstående tider.

Efter	1½	timmar	0,0710 gr.
» ytterligare	1½	»	0,0654 »
» »	5	»	0,0224 »
		S:a	0,1588 gr.

Som synes tyckes metoden vara användbar, men får man betänka, att försöket utförts med lågmolekylära feta syror under det här är fråga om högmolekylära. Det kan nämligen tänkas, att dessas kalisalter liksom hartssyrornas skulle spaltas i vattenlösning och den feta syran blefve fri och sålunda medfölja vid extraktionen, men kan man troligen, om så skulle vara fallet, genom en lämplig blandning af alkohol och vatten förhindra, å ena sidan en spaltning af det fettsyrade kalisaltet, å andra sidan såsom ofvan nämnts ett utfallande af de oxiderade hartssyrornas alkalisalter.

Hvad tredje fraktionen beträffar, så torde den, då fråga är om ugnstjära, kunna analyseras enligt nyss nämnda analyseringsmetod. Hos daltjärorna tillstöta dock svårigheter på grund af närvaron af hartssyror i stor mängd. Någon fullt tillfredsställande metod att skilja daltjärans tredje fraktion i fyra grupper: indifferenta ämnen, fenoler, feta syror och hartssyror har ännu ej kunnat utfinnas, utan ha vi tillsvidare beträffande denna fraktion af daltjäran nöjt oss med en enkel titrering, hvilken ger summan af hartssyror och feta syror. I hvarje fall förefinnas de senare liksom fenolerna i mycket underordnad mängd. Det enklaste sättet att analysera den tredje fraktionen af daltjäror är därför tillsvidare genom titrering och beräkning af resultatet såsom hartssyror. Titreringen utföres bäst i alkoholisk lösning med alkaliblått som indikator. Lämpligast är att tillsätta en stark lut, 1- eller ½-normal, i öfverskott och sedan gå tillbaka med en svagare syra, då bättre indikation och säkrare värden erhållas. Då på grund af hartssyrornas höga molekylarvikt variationer å mängden af

Digitized by Google

hartssyror lätt erhållas, bör man helst göra flera titreringar och taga medelvärdet af dessa.

De i denna fraktion befintliga hartssyrorna hafva framställts på enahanda sätt som kolofonsyrorna ur kolofonium af grankåda, nämligen genom att lösa fraktionen i varm petroleumeter, då vid lösningens afsvalning syrorna utkristallisera. Sedan moderluten afsugits i en nutschapparat, tvättas återstoden upprepade gånger med petroleumeter till ett fullkomligt hvitt kristallmjöl återstår. Genom att omkristallisera detta kristallmjöl i alkohol erhåller man syrorna i stora prismaformade kristaller.

För framställning af hartssyrorna hafva vi utgått från en tredje fraktion af Umeå groftjära.

Den kristallmassa, som erhölls efter fraktionens lösande i petroleumeter, hade i alkoholisk lösning en spec. vridningsförmåga $[\alpha]_D = +20,02$, som efter tvättningen med petroleumeter sjönk till $[\alpha]_D = +18,35$. Ur tvättvätskan däremot afsatte sig en syreblandning, som var starkare högervridande, $[\alpha]_D = +25,3$. Syreblandningen förhåller sig således fullkomligt analogt med en blandning af kolofonsyror. Till följd af att den högervridande β-kolofonsyran är lättlösligare än den vänstervridande α-kolofonsyran, går vid tvättning med petroleumeter vridningsförmågan alltmera öfver åt vänster hos en blandning af dessa syror.

Analys och mol.viktsbestämning af hartssyreblandningen.

Syrorna omkristalliserades i varm alkohol, då stora prismaformade kristaller erhöllos, hvilka i lösning hade en spec. vridningsförmåga $[\alpha]_D = +16$. Smältpunkten låg omkring 164°—168°. För analys torkades substansen öfver fosforsyreanhydrid i vakuum.

0,2961 gr. gaf 0,8597 gr. CO_2 och 0,2552 gr. H_2O.

I procent:

	Beräknadt för $C_{20}H_{30}O_2$	Funnet
C	79,47	79,20
H	9,93	9,58
O	10,60	11,22

Digitized by Google

Molekylarvikten bestämdes genom titrering af en alkoholisk lösning af syrorna med $\frac{n}{10}$ alkali.

Till 0,2303 gr. åtgick 7,55 cc $\frac{n}{10}$ alkali, motsvarande en molekylarvikt af 305, som ligger nära den beräknade 302.

Syreblandningens kristallografiska förhållanden hafva undersökts af P. D. HOLMQUIST. Kristallerna befunnos hafva en med den af H. BÄCKSTRÖM undersökta α-kolofonsyrans nära öfverensstämmande habitus och erhölls äfven å vinklarna i prismazonen ungefärligen desamma tal som de af BÄCKSTRÖM funna. Ytorna gifva ofta dåliga reflexer och variationen i vinkelvärdena är därför rätt betydlig, hvilket antyder att kristallerna ej äro rena. Vid undersökning i polariseradt ljus befanns utsläckningen på ytan (100) gå parallellt med vertikalaxeln. De undersökta kristallerna öfverensstämma således med α-kolofonsyrans kristaller.

Hartssyrorna i tjäran äro sannolikt icke desamma som förekomma i töret. Genom uppvärmningen vid tjärans beredning hafva syrorna i töret omlagrats i kolofonsyror på samma sätt som sapinsyrorna i grankådan vid dennas uppvärmnig öfvergå i dessa mer stabila syror. Huruvida natursyrorna i töret äfven utgöras af sapinsyror eller andra hafva vi ännu icke varit i tillfälle att undersöka.

Äfven direkt ur tjäran kan man genom dennas behandling med något utspädd alkohol få ganska vackra kristaller. En på detta sätt framställd syreblandning hade en spec. vridningsförmåga $[\alpha]_D = +24{,}24$.

Hartssyrorna i barrvedstjäran ha tidigare varit föremål för undersökning af NENCKI och SIEBER.[1] Dessa hafva utgått från en mycket grynig Arkangeltjära och genom behandling med ligroin och omkristallisering ur alkohol hafva de framställt en hartssyra, som icke var optisk aktiv, och hvilken de antaga vara *inaktiv pimarsyra*. Vid framställning af hartssyrorna ur en tredje fraktion af den af oss undersökta Arkangeltjäran genom behandling med petroleumeter hafva vi tvärtom erhållit en hartssyreblandning, som hade en spec. vridningsförmåga $[\alpha]_D^{20} = +34{,}12$ och hvilken vridningsförmåga genom en fraktionerad kristallisation i alkohol sjönk till

[1] Archf. exp. Path. u. Pharm. 33, (1893) I.

Digitized by Google

$[\alpha]_D^{20} = + 28,10$, alltså samma resultat som när man utgår från våra egna daltjäror.

För att förklara, att den af nämnda forskare undersökta hartssyran var optisk inaktiv, får man väl antaga, att deras undersökningsmaterial bestod af en blandning af positiv och negativ kolofonsyra, helst som de icke lämnat något bevis för att deras substans var enhetlig eller påvisat något samband mellan densamma och pimarsyra.

Grynigheten hos tjäran är en rätt ofördelaktig egenskap, som äfven gör att den betalas mindre. En gång uppvärmd och utstruken på träet grynar den sig åter lätt och bildar sålunda ej ett homogent öfverdrag utan ger ett bättre mekaniskt fäste för vind och väder. Den torde dock kunna häfvas genom tillsats af zinkoxid eller kalkhydrat till tjäran, hvarvid omsättning sker med de feta syrorna till salter, som å ena sidan hindra en utkristallisering af kolofonsyrorna och å andra sidan öka den torkande förmågan hos tjäran, alldenstund fettsyrorna ej torka men väl dess salter. Sättes fettsyrehalten hos en miltjära till 2,5 %, kan mängden zinkoxid eller kalkhydrat pr tunna (132 kg.) teoretiskt beräknas. Sätter man medelmolekylarvikten för de feta syrorna till 113, kommer man till att 1,18 kg. zinkoxid eller 0,81 kg. kalk skulle behöfva tillsättas pr tunna tjära.

Kalken har den fördelen, att det behöfves mindre mängd och är dessutom billigare än zinkoxiden. Större mängder än nu angifna behöfva ej tagas, då i hvarje fall omsättningen ej blir så fullständig. För att göra den sistnämnda stor böra naturligtvis tillsatsämnena vara i så fint fördeladt tillstånd som möjligt och tillsättas under omröring och uppvärmning af tjäran. Utförda försök i smått med zinkoxid hafva utfallit mycket gynnsamt.

Analysresultat.

Umeå fintjära (prof taget hos W. Larka).

Destillationsresultat.

—150°	25,0 %
150—250°	24,0 %
250—295°	36.7 %
Beck	12,7 %
Förlust	1,6 %

Digitized by Google

Första fraktion 25,0 %, däraf 2,0 % vattenhaltigt destillat.

	Proc. af frakt.	Proc. af tjäran
Indifferenta föreningar	60,0 %	13,8 %
Fenoler	24,0 %	5,52 %
Feta syror	6,0 %	1,38 %
Feta syror i vatt. dest.	—	0,23 %
Förlust	10,0 %	2,3 %

Andra fraktion 24,0 %.

Indifferenta föreningar	52,0 %	12,5 %
Fenoler	42,6 %	10,2 %
Feta syror (+ hartssyror)	3,4 %	0,81 %
Förlust	2,0 %	0,5 %

Tredje fraktion 36,7 %.

Harts- och fettsyror	62,0 %	22,8 %
Öfriga föreningar	38,0 %	13,9 %

Tjärans totala sammansättning.

Indifferenta föreningar	40,2 %
Fenoler	15,7 %
Feta syror + hartssyror	25,2 %
Förlust	4,4 %
Beck	12,7 %
Vattenlösning	2,0 %

Karbo, okokt.

Destillationsresultat.

—150°	23,3 %
150—250°	47,3 %
250—270°	11,0 %
Beck	18,0 %
Förlust	0,4 %

Första fraktion 23,3 %, däraf vattenhaltigt destillat 4,0 %.

	Proc. af frakt.	Proc. af tjäran
Indifferenta föreningar	42,0 %	8,10 %
Fenoler	42,0 %	8,10 %
Feta syror	6,0 %	1,16 %
Feta syror i vattenh. dest.	—	0,31 %
Förlust	10,0 %	1,93 %

Digitized by Google

Andra fraktion 47,3 %.

	Proc. af frakt.	Proc. af tjäran
Indifferenta föreningar	43,0 %	20,3 %
Fenoler	47,0 %	22,2 %
Feta syror (+ hartssyror)	8,0 %	3,78 %
Förlust	2.0 %	0,94 %

Tredje fraktion 11,0 %.

Indifferenta föreningar	60,0 %	6,6 %
Fenoler	35,2 %	3,9 %
Feta syror + hartssyror	4,8 %	0,5 %

Tjärans totala sammansättning.

Indifferenta föreningar	35,0 %
Fenoler	34,2 %
Feta syror + hartssyror	5,7 %
Beck	18,0 %
Förlust	3,2 %
Vattenh. destillat	4,0 %

Af analysen framgår, att den hufvudsakliga skillnaden mellan ugns- och daltjära är den senares fattigdom på fenoler och rikedom på hartssyror, under det förhållandet är omvändt hos den förra. För att se hur pass stora olikheter tjäror af samma kategori kunna förete, ha två nya tjäror af hvardera slaget undersökts, hvarvid första och andra fraktionerna för att förenkla analysen analyserats tillsammans. Som ugnstjära valdes Ruukki a-tjära, hvilken saknar hartssyrefraktion och som daltjära Arkangeltjäran, hvars fenolhalt visat sig vara synnerligen liten. Därjämte har den senare valts med hänsyn till den låga beckhalt, som destillationen af densamma vid ett tillfälle gaf. Vid genomgående hastig destillation af en daltjära sjunker nämligen beckhalten högst betydligt, ett förhållande som äfven MJÖEN påpekat.[1] Hvilket slutresultatet blifver märkes äfven vid destillationen, i det vid lägre beckhalt destillatet börjar blifva rödfärgadt redan vid 280° under samtidigt sjunkande af vakuum, under det att detta annars inträffar först vid 295°. Den högre beckhalten är således den riktigare. Denna för-

[1] Loc. cit.

Digitized by Google

skjutning mellan hartssyrefraktionen och becket hos daltjärorna betyder dock ej så mycket, enär det senare, hartssyror och oxidationsprodukter af dessa, i det närmaste är praktiskt likvärdigt med den förra.

Vid analys af Ruukki a-tjära erhölls efter separerandet af indifferenta föreningar från fenoler och syror en så stor förlust, att den omöjligt kunde bero på afdunstningen. Då det vattenhaltiga destillatet af tjäran hade en ovanligt stor syrehalt, 1,4 %, låg det ju nära till hands att misstänka, att fraktionen innehöll mycket vattenlösliga beståndsdelar, hvilket ock visade sig vara fallet. 50 gr. skakades därför med destilleradt vatten, hvarvid sedan det olösta afskiljts och vattenlösningen skakats med kloroform, cirka 33 gr. olja erhölls, hvilket just svarade mot den kvantitet indifferenta föreningar, fenoler och syror, som erhållits efter separerandet med kalilut. 17 gr. äro således lösliga i vatten och svårligen utskakbara med kloroform. Lösningen utspäddes till en liter, och en del titrerades med lut, hvarvid den fria syran beräknades som ättikssyra. Vid denna titrering liksom vid titreringen af syrorna i det vattenhaltiga destillatet, bör märkas att vattenlösningarna böra vara utspädda för att hindra fenolernas inverkan på luten, samt att denna senare bör vara minst ½-normal, för erhållande af indikation. I nu nämnda fall erhölls ej mindre än 3,8 gr. syror, som ättikssyra beräknade, hvaraf naturliga följden blir, att förmågan hos vattnet att lösa fenoler blir ändå större, när så mycket vattenlösliga syror finnas. Återstoden visade sig ock vid titrering med bromlösning vara fenoler. Vid titreringen får naturligtvis hänsyn tagas till att fenolerna, som ingå här, ha betydligt högre molekularvikt i genomsnitt än karbolsyran, hvarpå bromlösningen är ställd samt att hos nämnda syra 4 atomer brom ingå under det att hos de andra fenolerna i allmänhet blott 2 atomer brom deltaga i reaktionen. Här är ock förklaringen till de i de båda förra analyserna befintliga rätt stora förlusterna. Vid ifrågavarande tjära är visserligen den vattenlösliga delen större än vid andra tjäror, men är den i hvarje fall en faktor, som måste tagas med i beräkningen. Egendomligt är, att Mjöen, som själf bestämt vattenlösliga syror i tjäran genom dennas utskakning med vatten, och därvid fått ända till 4,5 % vattenlösliga syror, totalt negligerat detta förhållande vid analysen. De vattenlösliga feno-

Digitized by Google

lorna kunna som nämnts bestämmas med bromvattenlösning efter de med svafvelsyra utfällda fenolerna, men ej de fria organiska syrorna, då nyss nämnda syra äfven är närvarande. *En första utskakning med vatten är således nödvändig.* Syrehalten i den vattenlösliga delen bestämmes genom titrering och kan sedermera utan risk resten sättas som fenoler.

Beträffande skiljeanalysen mellan hartssyror och feta syror torde densamma när det gäller andra fraktionen vara mindre användbar, men är den ej heller praktiskt taget af nöden, då såsom af analysen framgår litet eller ock inga hartssyror alls gå öfver i denna fraktion vid ifrågavarande vakuum. Analysresultatet å de båda tjärorna är följande:

Ruukki a-tjära.

—150°	22,7 %, däraf 6,7 % vattenh. dest
150—240°	41,0 %
240—	0,0 %
Beck	35,7 %
Förlust	1,0 %

Tjärans totala sammansättning.

Indiff. förening	20,4 %
Fenoler (14,9 % vattenlösliga)	28,5 %
Vattenlösliga feta syror (1,4 % i vattenh. dest.)	5,7 %
Öfriga feta syror	3,40 %
Hartssyror	spår
Vatten	5,3 %
Beck	35,7 %
Förlust	1,0 %

Rysk tjära.

Destillationsresultat med lägre beckhalt:

—150°	14,7 % vattenh. dest. 2,2 %
150—250°	32,7 %
250—295°	43,3 %
Beck	8,0 %
Förlust	1,3 %

Digitized by Google

Fraktion I och II.

	Proc. på tjäran
Indiff. föreningar	33,4 %
Fenoler (4,7 % vattenlösliga)	8,7 %
Vattenlösliga feta syror (0,27 % i vattenh. dest.)	1,4 %
Öfriga feta syror	1,8 %
Vatten	1,93 %

Fraktion III.

Hartssyror	26,8 %
Indiff. föreningar	16,5 %

Tjärans totala sammansättning.

Indiff. föreningar	49,9 %
Fenoler	8,7 %
Hartssyror	26,8 %
Vattenlösliga feta syror (0,27 % i vattenh. dest.)	1.40 %
Öfriga feta syror	1,8 %
Vatten	1,93 %
Beck	8,0 %
Förlust	1,3 %



Tryckt den 23 maj 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 37.

Försök öfver hydrolys af salter i vattenhaltig alkohol.

Af

ALB. VESTERBERG.

Meddelad den 9 januari 1907 af S. Arrhenius och Å. G. Ekstrand.

Som bekant blifva salter af svaga syror eller af svaga baser vid lösning i vatten delvis hydrolytiskt sönderdelade i motsvarande syra och bas. Denna sönderdelning, hvilken inträffar i desto högre grad, ju svagare syran, resp. basen, är, förorsakar vid den kemiska analysen bland annat den olägenheten, att svaga syror och baser vid användning af vanliga indikatorer icke utan vidare låta titrera sig med alkali, resp. syra. I många fall kan dock denna svårighet bekämpas, d. v. s. syran eller basen göras titrerbar, genom tillsats af lämpligt valda, i och för sig indifferenta ämnen. Så t. ex. kan borsyra, hvars alkalisalter i och för sig, i följd af hydrolys, reagera starkt alkaliskt, titreras som enbasisk syra medelst alkali och fenolftalein, om lösningen försättes med en lämplig mängd glycerin[1] eller mannit.[2] Säkerligen beror detta på bildning af starkare, *komplexa* syror i analogi med det klassiska exempel på dylika företeelser, hvilket vi äga i cyanvätesyran, hvilken genom komplexbildning med ferro- och

[1] Hönig och Spitz, Z. anal. Chemie *42*, 119. Efter Z. angew. Chemie 1896, 549.
[2] Jones, Eine volumetrische Bestimmungsmethode für Borsäure. Z. anorg. Ch. *20*, 212 (1899).

Digitized by Google

ferricyanid öfvergår i de starka syrorna ferro- och ferricyanvätesyra. Och att tillökningen i »styrka» som följd af komplexbildningen i *detta* fall är synnerligen stor, framgår däraf, att, medan *dissociationsgraden* hos cyanväte[1] vid 18° och 8 liters utspädning är blott 0,000061, så stiger den för ferrocyanväte vid samma temperatur och utspädning till omkring 0,50.[2] Äfven i fråga om borsyrans titrerbarhet i närvaro af glycerin och mannit finnas direkta bevis för antagandet af komplexbildning, i det att undersökningar af MAGNANINI[3] ådagalagt, att den elektriska ledningsförmågan hos vattenlösningar af borsyra högst betydligt ökas genom tillsats af mannit, så väl som af ett stort antal organiska oxisyror. Angående mannitens inverkan fann MAGNANINI, att, medan den molekylära ledningsförmågan hos en ren borsyrelösning uppgick till mindre än 6 enheter, ökades densamma genom tillsats af växlande mängder mannit upp till 3- à 500 eller mera. Af sina mätningar drager MAGNANINI den slutsatsen, att dylika lösningar hålla en förening af 3 mol. borsyra med 1 mol. mannit, men att denna förening dissocieras af vatten och sålunda blott äger bestånd i närvaro af sina sönderdelningsprodukter, enligt lagarna för kemisk massverkan. Detta förklarar också den iakttagelsen, att titrering af borsyra enligt denna metod lyckas bäst i tämligen koncentrerad lösning.

Ett annat medel, som ofta användts, särskildt för att göra svaga *organiska* syror titrerbara, är tillsats af *etylalkohol*. KOETTSTORFERS bekanta metod för bestämning af fettarters »försåpningstal» (hvarigenom t. ex. smör kan skiljas från andra fettarter), grundar sig på *fettsyrornas* titrering med alkali och fenolftalein vid närvaro af alkohol. Och KANITZ[4] har visat, att alkalisalter af olein-, palmitin- och stearinsyra reagera neutralt på fenolftalein redan vid en alkoholhalt i vätskan af endast 40 %. *Amylalkohol* visade sig härvid mer än fem gånger så verksam som etylalkohol. Beträffande *hartssyrorna* visade förf.[5] 1890, att dextropimarsyra låter titrera

---

[1] MADSEN, Zeitschr. physikal. Chemie *36*, 290 (1901).

[2] KOHLRAUSCH u. HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, s. 167. λ_∞ för ferrocyanväte är ej säkert känd, men har uppskattats till omkring 1500.

[3] Zeitschr. physikal. Chemie *6*, 58 (1890); *9*, 230 (1892); *11*, 125, 281 (1893).

[4] KANITZ, Beiträge zur Titration von hochmolekularen Fettsäuren. Ber. d. d. chem. Ges. *36*, 400 (1903).

[5] ALB. VESTERBERG, Kemiska studier öfver några hartser. Sid. 10. Uppsala 1890.

Digitized by Google

sig skarpt i vattenhaltig sprit; och sedermera har jag funnit detsamma i fråga om en annan hartssyra, abietinsyra, ett förhållande, hvarigenom det blifvit möjligt att visa, det abietinsyran verkligen är *isomer* med dextropimarsyran, $C_{20} H_{30} O_2$, och icke, som man länge antagit, motsvarar formeln $C_{19} H_{28} O_2$.[1] Enligt FARNSTEINER[2] skall till och med borsyra i möjligast vattenfri metylalkoholisk lösning kunna titreras som enbasisk syra medelst *metylalkoholisk* lösning af kaliumhydrat, natriumhydrat eller helst bariumhydrat och fenolftalein. FARNSTEINER framhåller dock, att redan små mängder vatten verka störande vid titreringen.

Medan som sagdt användbarheten af glycerin, mannit och andra *flervärda* alkoholer för att göra borsyran titrerbar otvunget låter förklara sig genom antagandet af komplexbildning, syntes det ifråga om *envärda* alkoholers rol vid titrering af svaga syror rimligare att tillgripa en annan förklaringsgrund, t. ex. inverkan af alkoholen på de respektive salternas hydrolysgrad. Sistnämnda förklaringsgrund har FARNSTEINER, ehuru tydligen med orätt, sökt tillämpa äfven på borsyrans titrerbarhet i närvaro af glycerin eller mannit.

För att bidraga till utredningen af denna, i kemiskt analytiskt afseende intressanta fråga, har förf. på förslag af prof. H. VON EULER, å Stockholms Högskolas kemiska laboratorium anställt en del mätningar beträffande den elektrolytiska ledningsförmågan hos lösningar af några svaga syrors och basers salter i vattenhaltig alkohol, i syfte att däraf beräkna dessa salters hydrolysgrad.

Det är mig en kär plikt att härmed till professor v. EULER framföra min tacksamhet för den välvilja och det intresse, hvarmed han omfattat mitt arbete och på allt sätt sökt befrämja detsamma.

Den använda *mätningsmetoden* har varit den vanliga enligt KOHLRAUSCH, med induktorium, »Brückenwalze» och telefon samt motståndskärl af ARRHENII modell, med svagt platinerade elektroder. Tvenne olika motståndskärl, med en motståndskapacitet af 0,829, resp. 0,0325, hafva användts, det

[1] Berichte d. d. Chem. Ges. *40*, 120 (1907).

[2] FARNSTEINER, Ein Beitrag zur Kenntniss der Borsäure. Chem. Centralbl. 1902 I, 542. Efter Z. Unters. Nahr- u. Genussmittel *5*, 1.

Digitized by Google

förra vid starkare, det senare vid svagare ledningsförmåga hos de undersökta lösningarna.

Observationerna äro i allmänhet gjorda i närheten af 18° temperatur, och har vid korrektionen för afvikelserna från denna temperatur en temperaturkoefficient af 0,02 användts, hvilket, då afvikelserna i allmänhet ej varit stora, ansetts tillräckligt noggrant för det afsedda ändamålet.

Ledningsförmågan, $\varkappa$, är som vanligt angifven i reciproka ohm pr cm-tärning.

Den som lösningsmedel använda alkoholen har varit renaste »exportsprit», med en spec. ledningsförmåga som vid olika utspädning med vatten växlat mellan 0,48 och $1{,}8 \cdot 10^{-6}$.

De undersökta saltlösningarna (anilinacetat, anilinhydroklorid, urinämnehydroklorid, urinämneacetat och fenolnatron) hafva beredts genom sammanblandning af lika volymer af ekvivalenta lösningar af motsvarande syra och bas. Dessa senare lösningars halt har, där så kunnat ske, d. v. s. för ättiksyra, klorvätesyra och natriumhydrat, bestämts genom titrering. Af anilin (nyss omdestilleradt preparat) samt urinämne och fenol (renaste i handeln tillgängliga sorter) hafva normallösningar beredts genom invägning af beräknade mängder.

Beräkning af hydrolysgraden.

Hydrolys af ett salt försiggår som bekant enligt följande omvändbara reaktionsformel:



$$MA + H_2O \rightleftarrows HA + M\,OH. \quad (1)$$

där M betecknar en metall eller annan basradikal och A en syreradikal.

Den matematiska behandlingen af hydrolysförloppet är först utförd af ARRHENIUS.[1]

För att den hydrolytiska sönderdelningen af ett salt skall blifva praktiskt märkbar, fordras, att *antingen* basen, resp. syran, *eller* också båda äro svaga, d. v. s. föga dissocierade. Man kan sålunda urskilja tvenne något olika fall:

[1] Zeitschr. physikal. Chemie *5*, 1 (1890) Jämför VAN'T HOFFS Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. H. 1. 1898. s. 121.

Digitized by Google

1) *Salt af svag bas eller svag syra.*

Den typiska formeln för detta fall, betraktadt som jonreaktion, blir, om *basen* antages vara svag, d. v. s. obetydligt dissocierad:



$$\dot{M} + \acute{A} + H_2O = \dot{H} + \acute{A} + MOH$$

eller enklare



$$\dot{M} + H_2O = \dot{H} + MOH \qquad (2)$$

där $\dot{M}$ betyder saltets kation, $\acute{A}$ dess anion.

Tillämpas på sistnämnda formel lagen för massverkan, under iakttagande att för utspädda lösningar vattnets koncentration kan anses konstant, så blir

$$\frac{[\dot{H}].[MOH]}{[\dot{M}]} = \text{konst.} \qquad (3)$$

där $[\dot{H}]$ etc. betyda koncentrationerna hos de motsvarande ämnena.

Betecknas nu volymen eller lösningens utspädning med v samt den hydrolyserade bråkdelen af saltet med x, så fås, under antagande att saltet och syran äro fullständigt dissocierade:

$$[\dot{H}] = [MOH] = \frac{x}{v}; \quad [\dot{M}] = \frac{1-x}{v}$$

Formel (3) öfvergår härigenom i

$$\frac{x^2}{(1-x)v} = \text{konst.} \qquad (4)$$

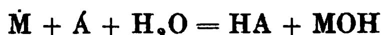
För *svagt* hydrolyserade salter, där $1-x$ närmar sig 1, blir $\frac{x^2}{v}$ nära konstant, och sålunda hydrolysgraden nära proportionell mot kvadratroten ur utspädningen.

Som lätt inses, gäller formel (4) äfven i den händelse, att *syran* är svag men basen stark.

2) *Salt af svag bas med svag syra.*

I detta fall, då sålunda *både* basen och syran äro obetydligt dissocierade, förändras formel (2) till

Digitized by Google



$$\dot{M} + \acute{A} + H_2O = HA + MOH$$

hvaraf fås

$$\frac{[HA] \, . \, [MOH]}{[\dot{M}] \, . \, [\acute{A}]} = \text{konst.} \qquad (5)$$

För det gränsfall, att saltet kan betraktas som fullständigt dissocieradt, basen och syran däremot som odissocierade, fås alltså, om liksom förut hydrolysgraden betecknas med x och utspädningen med v:

$$[HA] = [MOH] = \frac{x}{v}; \quad [\dot{M}] = [\acute{A}] = \frac{1 - x}{v}$$

hvarigenom formel (5) öfvergår i:

$$\frac{x^2}{(1 - x)^2} = \text{konst.} \qquad (6)$$

Af denna formel, som skiljer sig från (4) däri, att $1 - x$ ingår i stället för v, framgår under nyssnämnda förutsättning (fullständig dissociation hos saltet, omärklig hos syran och basen), att *vid salter af svag bas med svag syra hydrolysgraden är oberoende af utspädningen.*

Möjligheten att *beräkna hydrolysgraden ur saltlösningars elektriska ledningsförmåga* grundar sig därpå, att å ena sidan *starka* baser och syror, i följd af hydroxyl- och vätejonernas stora rörlighet, i allmänhet hafva *större* ledningsförmåga än sina salter, medan å andra sidan *svaga* baser och syror, i följd af sin obetydliga dissociationsgrad, leda *sämre* än sina salter.

Beräkning af hydrolysgraden kan därför, på grund af ARRHENII utredning af hydrolysförloppet, ske enligt följande, af BREDIG,[1] WALDEN[2] m. fl. använda formel:

$$\varkappa_f = (1 - x)\varkappa_{ber} + x \, \varkappa_{sr} \qquad (7)$$

där $\varkappa_f$ betyder den direkt funna spec. ledningsförmågan hos lösningen,

$\varkappa_{ber}$ ledningsförmågan hos saltet, om detsamma antages icke hydrolyseradt,

[1] Z. physik. Chemie *13*, 289 (1894).
[2] Ber. d. d. Chem. Ges. *34*, 4196 (1901).

Digitized by Google

$\varkappa_{sr}$ ledningsförmågan hos den genom hydrolysen frigjorda starka syran (resp. basen),

x hydrolysgraden.

Ofvanstående formel (7) gäller närmast för binära salter af svag bas med stark syra eller af svag syra med stark bas och under antagande, att den genom hydrolysen frigjorda *svaga* basen (resp. syran) ej nämnvärdt bidrager till ledningsförmågan.

Ur nämnda formel fås som uttryck för hydrolysgraden x i procent:

$$x = \frac{(\varkappa_f - \varkappa_{ber})\,100}{\varkappa_{sr} - \varkappa_{ber}} \qquad (8)$$

Af denna formel synes, att metoden för bestämning af hydrolysgraden på grund af lösningens ledningsförmåga följer skemat för »indirekta analyser», hvaraf följer, dels att metoden är mindre lämplig för bestämning af mycket små hydrolysgrader, dels att densamma är desto känsligare, ju större skillnaden är mellan det osönderdelade saltets och den frigjorda *starka* syrans (resp. basens) ledningsförmåga. Då nu vandringshastigheten för vätejonen (vid $18^\circ = 314$) är betydligt mycket större än för hydroxyljonen (vid $18^\circ = 174$), böra i regel starka *syror* leda bättre än starka *baser*. Metoden bör därför i allmänhet gifva skarpare utslag för salter af starka syror med svaga basar än för salter af svaga syror med starka baser; sålunda t. ex. lämpa sig bättre för undersökning af anilinhydroklorid än för natriumfenylat.

Beträffande åter *salter af svag bas med svag syra*, t. ex. anilinacetat, då sålunda hvarken den frigjorda basen eller syran nämnvärdt bidraga till ledningsförmågan, kan tydligen formel (7) förenklas till

$$\varkappa_f = (1 - x)\,\varkappa_{ber} \qquad (9)$$

Härur fås $1 - x$, d. v. s. det osönderdelade saltets mängd, uttryckt i procent:

$$1 - x = \frac{\varkappa_f \,.\, 100}{\varkappa_{ber}} \qquad (10)$$

Digitized by Google

Anilinacetat.

För detta salt har ledningsförmågan bestämts i sprit af 80, 50 och 30 volymprocent och vid koncentrationerna $^1/_2$-, $^1/_{10}$- och $^1/_{50}$-normal. Resultatet, uträknadt på vanligt sätt som specifika ledningsförmågan, $\varkappa$, återfinnes i nedanstående tab. 1—3.

Beräkningen af *hydrolysgraden* har skett under antagande, att den genom hydrolysen frigjorda ättiksyran ej nämnvärdt inverkar på den funna specifika ledningsförmågan. Strängt taget borde en korrektion hafva gjorts för ättiksyrans ledningsförmåga, men då storleken af denna korrektion är svår att exakt beräkna, och den dessutom ej är så stor, att den väsentligt inverkar på försöksresultatet, har den ansetts kunna utelämnas. Under nämnda antagande gäller nyss anförda ekvation:

$$\text{Osönderdeladt salt i } \% = \frac{\varkappa\,(\text{funnet})\,.\,100}{\varkappa\,(\text{ber.})}$$

$\varkappa$ (ber.), d. v. s. den spec. ledningsförmåga, som lösningen skulle visa, om saltet icke alls vore hydrolyseradt, har beräknats efter ekvationen:

$$\varkappa\,(\text{ber.}) = \frac{\Lambda_\infty\,.\,\gamma}{v} \qquad (11)$$

däri Λ_∞ är gränsvärdet för ekvivalenta ledningsförmågan vid oändligt stor utspädning, γ den elektrolytiska dissociationsgraden hos den osönderdelade andelen af saltet, samt v ekvivalentvolymen, uttryckt i cm^3.

Λ_∞ har beräknats efter GODLEWSKIS[1] mätningar å salicylsyra och cyanättiksyra. GODLEWSKI fann för dessa syrors joner i resp. 80-, 50- och 30-procentig sprit följande rörelsehastigheter vid 18°:

Vol. % alkohol	$C_6H_4 . OH . CO_2$	$CH_2 . CN . CO_2$
80	11,3	14,0
50	12,0	14,0
30	15,0	19,2

[1] GODLEWSKI, Sur la dissociation des électrolytes dans les solutions alcooliques. Journal de Chimie-Physique. Tome III. 1905.

Digitized by Google

Om man antager anilinjonens rörelsehastighet vara lika med salicylsyrejonens och ättiksyrejonens något litet större än cyanättiksyrejonens, erhållas följande värden å Λ_∞ för anilinacetat vid 18°:

Vol. % alkohol	80	50	30
Λ_∞	26	27	36

Dissociationsgraden, γ, för den osönderdelade andelen af anilinacetatet har uppskattats efter följande siffror för natriumacetatets dissociationsgrad i vattenlösning[1] vid 18°.

v	10	50	100	200	500	1000	10000 liter
γ	78,6	88,3	91,3	93,5	95,8	96,6	98,45 %

Undersökningar af COHEN[2] hafva nämligen visat, att dissociationsgraden för *starka* elektrolyter i vattenhaltig alkohol ej mycket afviker från densamma i vattenlösning.

På grund af otillräckligheten i vår kännedom om dissociationsförhållandena samt jonernas rörlighet i spritlösningar, synnerligast beträffande lösningar, som samtidigt innehålla flera elektrolyter, kunna visserligen de uppskattningar af dissociationsgraden, som anföras i följande tabeller, ej göra anspråk på absolut tillförlitlighet, men torde dock vara användbara för här föreliggande ändamål.

Beträffande storleken af de fel i bestämningen af anilinacetatets hydrolysgrad, hvilka härröra af en oriktig uppskattning af saltets dissociationsgrad, kunna följande beräkningar gifva en föreställning. Om t. ex. för $^n/_{10}$ anilinacetat i 80 % sprit γ antages 5 % lägre än i tab. 1, d. v. s. 88 i st. för 93 %, ändras härigenom hydrolysgraden endast från 95,58 till 95,33 %. Vid svagare hydrolys blir visserligen ändringen större, så att t. ex. för $^n/_{10}$ anilinacetat i 30 % sprit en ändring i γ från 88 till 83 % medför en minskning i hydrolysgraden från 72,30 till 70,62 %. Men äfven i så ogynnsamma fall är osäkerheten i uppskattningen af saltets dissociationsgrad icke tillräckligt stor att äfventyra riktigheten af nedanstående slutsatser.

[1] Beräknade enligt KOHLRAUCH och HOLBORNS bekanta tabell (anf. arbete, sid. 200).
[2] Z. physik. Chemie *25*, 1 (1898).

Digitized by Google

De på grund af ofvan anförda beräkningar slutligen erhållna värdena å anilinacetatets hydrolysgrad vid olika utspädningar i sprit af 80, 50 och 30 volymprocent återfinnas i följande tabeller 1—3.

Tab. 1. **Anilinacetat i 80 % sprit (18°).** $\Lambda_\infty = 26$.

	ϰ (funnet)	γ	ϰ (ber.)	% Salt	% Hydrolys
n/2	0,000591	85 %	0,01105	5,35	94,65
n/10	0,000107	93 »	0,00242	4,42	95,58
n/50	0,0000212	98 »	0,00051	4,16	95,84

Tab. 2. **Anilinacetat i 50 % sprit (18°).** $\Lambda_\infty = 27$.

	ϰ (funnet)	γ	ϰ (ber.)	% Salt	% Hydrolys
n/2	0,00193	82 %	0,01107	17,44	82,56
n/10	0,000402	91 »	0,00246	16,34	83,66
n/50	0,0000817	96 »	0,00052	15,71	84,29

Tab. 3. **Anilinacetat i 30 % sprit (18°).** $\Lambda_\infty = 36$.

	ϰ (funnet)	γ	ϰ (ber.)	% Salt	% Hydrolys
n/2	0,003775	82 %	0,01476	(25,57)	(74,43)
n/10	0,000878	88 »	0,00317	27,70	72,30
n/50	0,0001845	93 »	0,00067	27,54	72,46

Af den ringa växlingen i hydrolysgraden vid samma spritkoncentration framgår, att *anilinacetatets hydrolys i utspädd sprit* i enlighet med teoriens fordringar, och med hvad ARRHENIUS[1] visat vara fallet med samma salt i vattenlösning, *är nästan oberoende af utspädningen.* En svag tendens till stegring af hydrolysen vid stigande utspädning gör sig dock tämligen

[1] Z. phys. Ch. *5*, 19 (1890).

Digitized by Google

tydligt märkbar. Att för $^{n}/_{2}$-anilinacetat i 30-procentig sprit ett från denna regel något afvikande värde å hydrolysgraden erhållits, torde bero på, att anilinets löslighet i 30-procentig sprit knappast räckte till för framställning af så koncentrerade lösningar, hvarigenom anilinhalten i den ifrågavarande acetatlösningen måhända i någon mån afvikit från $^{1}/_{2}$-normal.

Det intressantaste resultatet af de utförda mätningarna å anilinacetatet är emellertid, såsom framgår af nedanstående sammanställning i tab. 4 af medelvärdena för utspädningarna $\frac{n}{10}$ och $\frac{n}{50}$, att *anilinacetatets hydrolys är betydligt mycket starkare i spritlösning än i vattenlösning och stiger regelbundet med lösningsmedlets alkoholhalt.*

Tab. 4.

% alkohol	0	30	50	80
% hydrolys	51,0[1]	72,4	84,0	95,7

På grund af alkoholens förut nämnda, gynnsamma inverkan vid svaga syrors titrering, t. ex. med natronlut, kunde man närmast hafva väntat sig ett rakt motsatt resultat, eller att alkoholen skulle hafva *minskat* i stället för ökat saltets hydrolys. Förhållandena vid titrering äro emellertid icke fullt jämförliga med de nu ifrågavarande, i det att anilinacetatet är salt af en svag syra med en svag bas, då man däremot för titrering af en svag syra alltid använder en *stark* bas och omvändt.

Men å andra sidan torde den här iakttagna förstärkande inverkan, som etylalkohol utöfvar på anilinacetatets hydrolys, kunna finna en tillfredsställande förklaring i följande bekanta relation[2] mellan hydrolysen och dissociationskonstanterna för de vid hydrolysen verksamma ämnena:

$$K_5 = \frac{K_1 \cdot K_4}{K_2 \cdot K_3} \qquad (12)$$

där K_5 är hydrolyskonstanten, och K_1, K_2, K_3 och K_4 dissociationskonsterna för resp. saltet, syran, basen och vattnet. *En ökning* af hydrolysgraden och därmed också af hydrolyskonstanten vid tillsats af sprit skulle således kunna bero på,

[1] Erhållet genom reduktion till 18° af ARRHENII värde (55,7) för 25°.
[2] NERNST, Theoretische Chemie, 4:e Aufl. S. 514.

Digitized by Google

att produkten $K_2 . K_3$ af spriten förminskades i högre grad än produkten $K_1 . K_4$. Då nu COHENS undersökningar öfver *starka* elektrolyters dissociation i spritlösning göra det sannolikt, att i förevarande fall K_1 d. v. s. anilinacetatets dissociationskonstant ej är väsentligt mindre i spritlösning än i vattenlösning, så ligger det nära till hands att antaga, det nedsättningarna i K_2 och K_3 (d. v. s. de *två svaga* elektrolyternas, anilinets och ättiksyrans, dissociationskonstanter) *tillsammantagna* skola blifva mer än tillräckliga, att uppväga nedsättningen i K_4 eller vattnets dissociationskonstant. Men om så sker, måste tydligen K_5 stiga, d. v. s. hydrolysgraden ökas genom tillsats af sprit. — Om nu dissociationskonstanten K_3 för anilinet i utspädd sprit vore känd, skulle hydrolysgradens här påvisade beroende af alkoholhalten kunna beräknas med tillhjälp af de värden, LÖWENHERZ[1] angifvit för jonprodukten $\dot{H} \times \acute{O}H$ i olika vatten-alkoholblandningar, samt de värden å ättiksyrans dissociationskonstanter i 80-, 50- och 30-procentig sprit, hvilka återfinnas i nedanstående tabeller 5—7.

Ättiksyrans dissociation i vatten-alkoholblandningar.

I sammanhang med den anförda undersökningen öfver anilinacetatets ledningsförmåga gjordes äfven en del mätningar öfver ättiksyran själf i motsvarande vattenalkohol-blandningar. Då frågan om svaga elektrolyters dissociation i alkohol, med hänsyn till giltigheten af OSTWALDS utspädningslag, varit omtvistad,[2] torde dessa mätningar, äfven om de icke kunna göra anspråk på högsta möjliga noggrannhet,[3] böra anföras.

I nedanstående tab. 5—8 återfinnas under Λ de erhållna värdena på den ekvivalenta ledningsförmågan, under γ den häraf beräknade dissociationsgraden (Λ_∞ är uppskattad efter GODLEWSKIS siffror för cyanättiksyra), samt under k den enligt OSTWALDS utspädningsformel, $\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,v}$ = konst., beräknade dissociationskonstanten.

---

[1] Z. physik. Chemie *20*, 283 (1896).
[2] Jämför GODLEWSKI, anf. arbete sid. 394, 407 och 429.
[3] Värdena för 50- och 30-procentig sprit grunda sig på en enda mätning för hvar utspädning, hvarjämte den använda temperaturkoefficienten kanske är något osäker.

Digitized by Google

Tab. 5. **Ättiksyra i 80 % sprit (18°).** $\Lambda_\infty = 64$.

	Λ	γ	$k = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v}$
n/2	0,045	0,000703	2,47 . 10 [7]
n/10	0,0948	0,00148	2,20 . »
n/50	0,223	0,00348	2,44 . »

Tab. 6. **Ättiksyra i 50 % sprit (18°).** $\Lambda_\infty = 110$.

	Λ	γ	$k = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v}$
n/2	0,169	0,00244	30,0 . 10 [7]
n/10	0,580	0,00527	28,0 . »
n/50	1,386	0,0126	32,2 . »

Tab. 7. **Ättiksyra i 30 % sprit (18°).** $\Lambda_\infty = 168$.

	Λ	γ	$k = \frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v}$
n/2	0,630	0,00375	70,6 . 10 [7]
n/10	1,338	0,00832	69,8 . »
n/50	3,08	0,0183	68,2 . »

Af värdena på dissociationskonstanten synes, att *ättiksyrans* elektrolytiska *dissociation i vatten-alkoholblandningar* vid de undersökta utspädningarna tämligen nära *följer* OSTWALDS *utspädningslag*. Och såsom det af GODLEWSKIS m. fl. mätningar å andra syror var att vänta, visar sig ättiksyrans styrka i vatten-alkoholblandningar desto mindre, ju större lösningens alkoholhalt är.

Urinämneacetat i 80 % sprit.

Då urinämne är en ytterst svag bas, — dess dissociationskonstant är enligt WALKER vid 25° 1,5 . 10 [14] — så måste urinämneacetatet vara ännu starkare hydrolyseradt än anilinacetatet. Detta bestyrkes ock af följande mätningar.

Digitized by Google

Tab. 8 a. **Urinämneacetat i 80 % sprit (18°).** $\Lambda_\infty = 27$.

	$\varkappa$ (funnet)	γ	$\varkappa$ (ber.)	% Salt	% Hydrolys
n/10	0,0000146	98 %	0,00265	0,55	99,45
n/50	0,0000055	99 %	0,000535	1,03	98,97

Af dessa siffror framgår, att urinämneacetatet vid de undersökta utspädningarna är nästan fullständigt hydrolyseradt. Något säkert mått på hydrolysgraden kan dock tydligtvis icke erhållas enligt det använda beräkningssättet, emedan vid så stark hydrolys den frigjorda ättiksyran måste utöfva ett väsentligt inflytande på den uppmätta ledningsförmågans storlek. Säkerligen är därför hydrolysen i verkligheten *större*, än ofvanstående siffror gifva vid handen.

Ett väsentligt riktigare värde på hydrolysgraden bör erhållas, om man med tillämpning af ekvation (7) minskar den iakttagna ledningsförmågan med ledningsförmågan hos ättiksyra i motsvarande utspädning. Vid nästan fullständig hydrolys bör nämligen den ytterst ringa mängden salt endast i obetydlig grad kunna nedsätta ättiksyrans ledningsförmåga. Riktigheten af ett sådant beräkningssätt synes bestyrkas af den mycket goda öfverensstämmelse mellan hydrolysgraden i de två undersökta utspädningarna, som därvid erhålles (se tab. 8 b).

Tab. 8 b. **Urinämneacetat i 80 % sprit (18°).** $\Lambda_\infty = 27$.

	$\varkappa$ (funnet)	$\varkappa$ (ättiks.)	Diff.	$\varkappa$ (ber.)	% Salt	% Hydrolys
n/10	0,0000146	0,0000095	0,0000051	0,00265	0,19	99,81
n/50	0,0000055	0,00000446	0,00000104	0,000535	0,19	99,81

Anilinhydroklorid och urinämnehydroklorid i 80 % sprit.

Ehuru å nämnda salter endast ett fåtal mätningar och blott i 80 % sprit hittills medhunnits, torde dock resultatet böra meddelas, såsom i någon mån orienterande i fråga om hydrolysen i vatten-alkoholblandningar. För frågans slutgiltiga behandling fordras naturligtvis ett större antal mätningar i lösningar af olika alkoholhalt såväl som i vattenfri alkohol, hvarjämte, såsom redan påpekats, någon osäkerhet vidlåder resultaten, i följd af den ännu otillräckliga kännedom vi äga

Digitized by Google

om de ifrågavarande ämnenas dissociationsförhållanden i spritlösningar.

Tab. 9. Anilinhydroklorid i 80 % sprit (18°). $\Lambda_\infty = 29$.

	$\varkappa$ (funnet)	γ	$\varkappa$ (ber.)	$\varkappa_{HCl}$	Hydrolys
$^n/_{20}$	0,00120	80 %	0,00116	0,0025	3,0 %
$^n/_{50}$	0,000570	86 %	0,00050	0,001092	11,8 »
$^n/_{100}$	0,000315	90 %	0,000261	0,000580	16,9 »

Till jämförelse meddelas följande siffror för samma salt i vattenlösning.

Anilinhydroklorid i vatten (18°). $\Lambda_\infty = 96,1$.[1]

	$\varkappa$ (funnet)	γ	$\varkappa$ (ber.)	$\varkappa_{HCl}$	Hydrolys
$^n/_{50}$	0,00191	88 %	0,00169	0,00730	4,8 %

Tab. 10. Urinämnehydroklorid i 80 % sprit (18°). $\Lambda_\infty = 30$.

	$\varkappa$ (funnet)	γ	$\varkappa$ (ber.)	$\varkappa_{HCl}$	Hydrolys
$^n/_{10}$	0,00410	80 %	0,0024	0,0049	68,0 %
$^n/_{50}$	0,001021	94 %	0,000564	0,001092	86,6 »

För samma salt i vattenlösning kan beräknas:

Urinämnehydroklorid i vatten (18°). $\Lambda_\infty = 97,3$.

	$\varkappa$ (funnet)	γ	$\varkappa$ (ber.)	$\varkappa_{HCl}$	Hydrolys
$^n/_{10}$	0,0321	90 %	0,00876	0,0350	88,9 %

Af de anförda siffrorna framgår, att *anilinhydrokloriden* i likhet med motsvarande acetat är *starkare hydrolyserad i 80 % sprit än i vatten*. Dock är skillnaden i hydrolysgrad mindre vid kloriden än vid acetatet.

Urinämnehydrokloriden åter synes (i fall man får sluta af de ännu alltför fåtaliga mätningarna) i *vattenlösning* vara något *starkare hydrolyserad än i spritlösning*.

[1] Enligt mätningar, som nyligen utförts vid Stockholms Högskola af H. LUNDÉN, och meddelats förf. af prof. H. v. EULER.

Digitized by Google

Den olikartade inverkan, som sprit alltså synes utöfva på hydrolysgraden hos anilinhydroklorid och på urinämnehydroklorid, är från teoretisk synpunkt icke alldeles oväntad. I fråga om salter af svaga baser med starka syror kan ofvannämnda formel (12), alldenstund i detta fall $\frac{K_1}{K_2}$ ej väsentligt ändras genom tillsats af sprit, förenklas till

$$K_5 = \frac{K_4}{K_3}$$

Spritens inflytande på hydrolysgraden blir alltså i detta fall beroende af, huruvida genom sprittillsatsen antingen vattnets dissociationsgrad nedsättes mera än den svaga basens (i hvilket fall *hydrolysen* måste *minskas* genom sprittillsatsen) eller tvärtom basens dissosiationsgrad minskas mera än vattnets (hvilket måste medföra *en ökning af hydrolysen* vid tillsats af sprit). Det senare är uppenbarligen fallet vid anilinhydroklorid, det förra (möjligen) vid urinämnehydroklorid.

Men då å andra sidan kvoten $\frac{K_4}{K_3}$, d. v. s. hydrolyskonstanten, tillika är ett mått på de resp. basernas styrka, så följer häraf, att *ordningsföljden mellan baserna med hänsyn till styrkan kan vara en annan i spritlösning än i vattenlösning*, ett resultat, som på en annan väg, i fråga om *syrorna* redan erhållits af GODLEWSKI.[1]

Enligt denne är ordningsföljden (från starkare till svagare) för de af honom undersökta syrorna följande:

I vatten:	I alkohol:
Ortonitrobenzoesyra	Cyanättiksyra
Cyanättiksyra	Ftalsyra
Malonsyra	Malonsyra
Klorättiksyra	Bromättiksyra
Bromättiksyra	Ortonitrobenzoesyra
Ftalsyra	Klorättiksyra
Salicylsyra	Salicylsyra
Ättiksyra	Ättiksyra

[1] Anf. arbete s. 409—410. Jämför JAHN, Electrochemie. 2:e Aufl.

Digitized by Google

Af GODLEWSKIS mätningar framgår exempelvis, att medan *ftalsyran* i vatten är endast obetydligt starkare än *salicylsyran*, så förhålla sig dessa syrors affinitetskonstanter *i sprit* som 3,6 : 1. Det förefaller af GODLEWSKIS resultat, som om inverkan af sådana starkt negativa radikaler som Cl och NO_2 på styrkan af organiska karbonsyror skulle göra sig kraftigare gällande i vatten- än i spritlösning, och måhända omvändt i fråga om COOH i ortoställning. Huruvida detta är någon allmän regel, kan dock utrönas endast genom ytterligare, vidlyftiga undersökningar, hvilka otvifvelaktigt skulle vara af rätt stort intresse. Och detsamma gäller naturligtvis också frågan om sammanhanget mellan organiska *basers* konstitution och deras relativa styrka i å ena sidan spritlösning, å andra sidan vattenlösning.

Sammanfattning.

1. *Anilinacetat* är i vatten-alkoholblandningar betydligt mycket starkare hydrolyseradt än i rent vatten, och hydrolysgraden stiger regelbundet med lösningens alkoholhalt. Huruvida andra salter af svaga baser med svaga syror följa samma regel, återstår att undersöka. — I sammanhang härmed må erinras om de fall af stark »alkoholys», som WISLICENUS och STŒBER[1] påvisat i fråga om vissa metallsalter (med Cu etc.) af några svagare syror, såsom acetättiketer, benzoylaceton och äfven ättiksyra. Vid salternas kokning med vattenfri metylalkohol erhöllos nämligen basiska metylat af bestämd sammansättning.

2. *Urinämneacetat* är i 80 % sprit så fullständigt hydrolyseradt, att blott ungefär 0,2 % salt återstår osönderdeladt.

3. *Anilinhydroklorid* hydrolyseras af vattenhaltig sprit något starkare än af rent vatten.

4. Huruvida däremot *urinämnehydroklorid*, såsom de få utförda mätningarna synas antyda, af vattenhaltig sprit hydrolyseras *svagare* än af rent vatten, behöfver närmare undersökas.

5. Det synes önskvärdt, att frågan om sammanhanget mellan basers (resp. syrors) konstitution och den **ändring** i deras relativa styrka, hvilken inträder vid lösning i sprit (och andra lösningsmedel), blefve utredd. — Af särskildt intresse

---

[1] Ber. d. d. Chem. Ges. *31*, 3551; *35*, 539.

Digitized by Google

vore att undersöka de högre fettsyrornas samt hartssyrornas hydrolysförhållanden i såväl metyl- som etylalkohol.

6. *Ättiksyran följer* — i motsats till WAKEMANNS uppgifter, men i öfverensstämmelse med GODLEWSKIS iakttagelser öfver salicylsyra och andra medelsvaga syror — i vattenalkoholblandningar OSTWALDS *utspädningslag*.



Tryckt den 22 februari 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
Band 2. N:o 38.

Über das absolute Potential der Kalomelelektrode.

von

WILH. PALMÆR.

Mit 9 Textfiguren.

Mitgeteilt am 9. Januar 1907 durch S. ARRHENIUS und H. G. SÖDERBAUM.

Schon vor mehreren Jahren habe ich, auf Anregung des Herrn Professor NERNST, das Prinzip einer Methode angegeben, nach der es gelingen würde, mit Hilfe einer Tropfelelektrode das absolute Potential der Kalomelelektrode in einer Weise zu bestimmen, die frei wäre von den Bedenken, die sich gegen die früher mit Hilfe der Tropfelelektrode oder des Kapillarelektrometers erreichten Resultate erheben.[1]

In mehreren Arbeiten habe ich mich bemüht, die Richtigkeit der von NERNST gegebenen Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen experimentell nachzuweisen und glaube auch die Zuverlässigkeit dieser Theorie, soweit sie damals entwickelt war, dargelegt zu haben.[2] Gleichzeitig musste ich aber konstatieren dass die Theorie noch nicht genügend entwickelt war, um verschiedene sekundäre Phänomene zu erklären, wie die unsymmetrische Form der Kapillarelektrometerkurve, sowie den Umstand, dass die maximale Oberflächenspannung des Quecksilbers in verschiedenen Lösungen verschieden ist und schliesslich die Thatsache, dass die An-

[1] Bihang till K. Svenska Vet. Akad. Handl. 23, afd. II, N:o 5, S. 24 (1898); auch Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 283 (1898).

[2] Bihang u. s. w. Bd 23, afd. II, N:o 5; Öfvers. af K. Vet. Ak. Förh. 1898, 761 u. 1901, 139; auch Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 265 (1898); 28, 257 (1899); 36, 664 (1901).

Digitized by Google

nahme, wonach beim Maximum der Oberflächenspannung des Quecksilbers die Potentialdifferenz gegen die Lösung gleich Null sei, im Allgemeinen nicht richtig sein kann.[1] Es erschien mir deshalb noch unsicher, ob die gedachte Methode zuverlässige Resultate liefern würde.

Da aber durch eine Arbeit von VAN LAAR[2] sowie durch einen schon früher von NERNST ausgesprochenen Gedanken,[3] der mit den Vorstellungen VAN LAAR's sehr nahe verwandt ist, eine Erklärung der genannten sekundären Erscheinungen gegeben war und dadurch wohl die Discrepanzen bei den früheren Versuchen zur Ermittlung des absoluten Potentials des Quecksilbers erklärt werden können, anderseits aber die neue Methode, wenn die genannte Erklärung der sekundären Phänomene acceptirt wird, fortwährend einwandsfrei erschien, so beschloss ich die Frage aufzunehmen.

Zur Ausführung der Messungen wurden mir seitens der schwedischen Akademie der Wissenschaften aus dem WALLMARK'schen Fonds Mittel zur Verfügung gestellt und ich bin bei der Ausführung der Versuche von Herrn Ingenieur O. FAGERLIND in ausgezeichneter Weise unterstützt worden.

Über die Resultate habe ich schon einen summarischen Bericht veröffentlicht[4] und dabei eine ausfürlichere Mitteilung in Aussicht gestellt. Diese ist dadurch verzögert worden, dass in der Zwischenzeit BILLITZER in mehreren Arbeiten zu ganz anderen Resultaten gekommen ist, und es erschien mir deshalb zweckmässig mit der vollständigen Beschreibung zu warten, bis eine Beurteilung der Resultate BILLITZERS geschehen konnte. Seitdem BILLITZERS Resultate nunmehr von anderen nachgeprüft worden sind und sich dabei als weniger gut begründet erwiesen haben, glaube ich Anlass zu haben, meine Versuche vollständig zu beschreiben. Ich möchte jedoch schon jetzt hervorheben, dass es wohl noch in Frage gestellt werden kann, ob meine Resultate als endgültig zu bezeichnen sind, und zwar aus Gründen, die später angeführt werden sollen. Anderseits habe ich mich bemüht, die Methode in sorgfältiger Weise auszuführen und glaube, verschiedene Bedingungen festgestellt zu haben, die jedenfalls für die

[1] Öfversikt etc. 1901, 158.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie 41, 385 (1902).
[3] Zeitschr. f. Elektroch. 7, 254 (1900/01).
[4] Zeitschr. f. Elektroch. 9, 754 (1903).

Digitized by Google

Erreichung eines zuverlässigen Resultats notwendig, wenn auch vielleicht nicht ausreichend sind.

1. Das Prinzip der Methode.

Nach einiger Änderung des ursprünglichen Planes lässt sich das Prinzip der benutzten Methode, das von NERNST angegeben ist,[1] folgendermaassen darstellen. Nach der NERNSTschen Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen[2] werden bei der Thätigkeit einer sogen. Tropfelelektrode aus Quecksilber im allgemeinen Konzentrationsänderungen in Bezug auf Quecksilbersalz in der Lösung auftreten, wodurch die elektromotorische Kraft der Tropfelelektrode erklärt wird. Wenn der osmotische Druck der Quecksilberionen in der Lösung (p) grösser ist als der elektrolytische Lösungsdruck des Metalles (P) — also $p>P$ —, so werden bei der Thätigkeit der Tropfelektrode sich Quecksilberionen auf die neuen Tropfenflächen zur Herstellung des elektrischen Gleichgewichts niederschlagen; der so positiv geladene Tropfen wird sich mit einer Schicht Anionen aus der Lösung umgeben und in dieser Weise während des Fallens Quecksilbersalz von oben nach unten transportieren. Die Lösung wird somit in der Nähe der Tropfstelle an Quecksilbersalz verarmt, während an der unteren Quecksilberoberfläche, worauf die Tropfen fallen und zusammenfliessen, eine konzentriertere Quecksilbersalzlösung entsteht. Die Tropfelektrode stellt also eine Konzentrationskette dar, wo, wenn $p>P$, der Strom in der Richtung der fallenden Tröpfchen fliesst. Ist $p<P$, so wird die Richtung des Stromes die entgegengesetzte sein. Wenn $p=P$ ist, dann hört der Strom auf, oder: die elektromotorische Kraft der Tropfelelektrode ist gleich Null.

Der erste Fall ist der häufigere und tritt z. B. auf beim Tropfenlassen von Quecksilber in einer mit Kalomel gesättigten KCl-Lösung oder in sehr verdünnten KCN-Lösungen. Die Umkehrung des Tropfelektrodenstromes ($p<P$) ist von

[1] »Ueber Berührungselektrizität , Beilage zu den Ann d. Physik 1896. N:r 8, S. 11.

[2] .Ueber Berührungselektrizität›, von W. NERNST. Beilage zu den Ann. d. Physik 1896, N:r 8. Die Theorie ist ausführlicher dargestellt von mir — Bihang etc. a. a. O. und Zeitschr. f. physik. Chemie 25, 265 (1898) —. AMELUNG, Diss. Göttingen 1902, S. 16—19 —, und KRÜGER, Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 4 (1903).

Digitized by Google

Paschen in stärkeren KCN-Lösungen zuerst beobachtet worden.[1] Das Prinzip der von mir benutzten Methode besteht darin, Lösungen aufzusuchen, wo die elektromotorische Kraft der Tropfelelektrode gleich Null ist, und wo also auch $p = P$. Wenn man eine solche Lösung gefunden hat — wir wollen sie als »Null-Lösung» bezeichnen — dann braucht man offenbar nur ein Element nach folgendem Schema zusammenzustellen:



$$Hg \mid \text{Null-Lösung} \mid KCl \text{ mit } Hg_2Cl_2 \text{ gesättigt } Hg$$
$$e_1 \qquad\qquad e_2 \qquad\qquad\qquad\qquad e_3$$

und dessen elektromotorische Kraft E zu messen. Da $e_1 = 0$ so ist:

$$E = e_2 + e_3.$$

Um e_3 zu kennen, ist also nur noch die elektromotorische Kraft bei der Berührungsstelle der Flüssigkeiten (e_2) zu berechnen, oder so klein zu machen, dass sie vernachlässigt werden kann.

Offenbar muss man beim Aufsuchen einer Null-Lösung im Gedächtniss behalten, dass in Lösungen, die reich an Quecksilberionen sind, die elektromotorische Kraft der Tropfelelektrode auch deshalb gleich Null werden kann, weil die durch die fallenden Tröpfchen hervorgerufenen Konzentrationsänderungen prozentisch zu klein sind, um zu einer merklichen elektromotorischen Kraft Anlass zu geben; dieser Fall ist von Pellat[2] in Merkuronitratlösungen beobachtet worden und die Erklärung ist von Nernst gegeben.[3] Das Kennzeichen dafür dass eine Null-Lösung vorliegt, ist offenbar, dass durch eine kleine Vermehrung der Quecksilberionenkonzentration in der Lösung die Tropfelelektrode eine kleine, negative elektromotorische Kraft aufweist, dagegen bei einer kleinen Verminderung der Quecksilberionenkonzentration eine kleine, positive elektromotorische Kraft. Die Null-Lösung entspricht somit einem Umkehrpunkt der elektromotorischen Kraft.

Das eben geschilderte Prinzip wurde schon früher als von mir von Amelung benutzt.[4] Amelungs Arbeit war mir

[1] Wied. Ann. 40, 36 (1890).
[2] Comptes rendus de l'Acad. des sciences 108, 667 (Paris 1889).
[3] »Ueber Berührungselektrizität», S. 11.
[4] Methode zur Bestimmung der Potentialdifferenz: Metall-Elektrolyt. Diss. Göttingen 1902 (»Tag der mündlichen Prüfung: 21 Juli») S. 14—45. Diese Arbeit ist in Nernst's Institut ausgeführt.

Digitized by Google

bei der Veröffentlichung des kurzen Berichts[1] und somit auch bei der Ausführung der hier wiedergegebenen Messungen (mit Ausnahme der Bestimmungen der Temperaturkorrektion) unbekannt. Die Resultate AMELUNGS werden später besprochen.

Nach demselben Prinzip hat übrigens in der That schon PELLAT gearbeitet bei den Versuchen,[2] wobei er den Punkt aufsuchte, bei welchem die *Dehnung* einer Quecksilberoberfläche keinen Strom veranlasst. Sein Resultat, das wohl nur als eine ungefähre Bestimmung zu gelten beansprucht, deckt sich so ziemlich mit dem bisher gewöhnlich angenommenen Wert für die Decinormalelektrode (—0,61 Volt) und daher, wie wir sehen werden, auch ungefähr mit dem meinigen.

2. Die Versuchsanordnung.

Ich werde mich darauf beschränken, die endgültige Versuchsanordnung und die damit ausgeführten Messungen zu beschreiben, indem ich die zahlreichen, orientierenden Versuche weglasse und nur die Gründe angebe, welche zu der schliesslichen Versuchsmethode geführt haben. Ich werde zuerst die bei den Messungen in *Cyankalium*lösungen innegehaltenen Versuchsbedingungen beschreiben; die Methode wird bei Schwefelwasserstofflösungen nur in Betreff der Lösungen und des Gases, womit der Apparat gefüllt wird, geändert.

Das Tropfelelektrodengefäss. Dasselbe ist in Fig. 1 wiedergegeben.

Die Tropfelelektrode, T, ist von der früher von mir benutzten Konstruktion.[3] Sie besteht also aus einem Glasrohre, in dessen unterem, offenem Ende ein Glaspropfen, *p*, von 7 mm. Durchmesser eingeschliffen ist; am Glaspropfen sind etwa 120 feine Ritzen gemacht, durch die das Quecksilber bei genügender Druckhöhe ausfliesst. Die Vorteile dieser Konstruktion bei den hier beschriebenen Versuchen sind die grosse Wirksamkeit einer solchen Tropfelelektrode und vor allem der Umstand, dass die Tropfelelektrode leicht auseinander genommen und gereinigt werden kann. Also kann dieselbe Tropfel-

[1] Zeitschr. f. Elektroch. 9, 754 (1903).
[2] Comptes rendus de l'Acad. des sciences, Paris, 104, 1099 (1887).
[3] Öfversigt u. s. w. 1898, 763.

Digitized by Google

elektrode bei allen Versuchen benutzt werden, was für die Gewinnung vergleichbarer Zahlen von grösster Wichtigkeit ist. Durch den Schlauch s_1 der mit Kupferdraht überwunden

Fig. 1. Maasstab 1/3.

ist, ist die Tropfelelektrode mit einem Quecksilberreservoir verbunden. Das Quecksilberreservoir wurde *bei allen Versuchen* gerade so hoch gestellt, dass die Tröpfchen unter dem Drucke von

606 mm. Quecksilber

Digitized by Google

ausflossen.[1] Mit Hilfe einer MARIOTTE'schen Flasche wurde ein konstanter Druck erhalten. Durch genügendes Senken des Reservoirs konnte das Tropfen sofort abgestellt werden. Ein in den Schlauch s_1 eingesteckter Platindraht d_1 verbindet die Tropfelelektrode mit der zur Messung der Potentialdifferenz vorhandenen Einrichtung.

Die Tropfelelektrode T ist bei a in den oberen Teil eines etwa 100 ccm. fassenden, cylindrischen Glasgefässes G eingeschliffen. Die Quecksilbertröpfchen sammeln sich an der Oberfläche der unteren Quecksilbermasse U und das zufliessende Quecksilber läuft durch den Schlauch s_2 zu b, wo es im Glasgefäss C abläuft und von dort durch den Hahn h in ein Sammelgefäss d. Es ist wichtig, dass die Öffnung des Rohres b genügend weit ist, z. B. 5 mm., damit das Quecksilber ruhig ohne merkliche Niveauänderungen der Flüssigkeit in G abläuft. Wenn b in eine Spitze ausläuft, so geht das Abtropfen des Quecksilbers stossweise vor sich, und Niveauschwankungen treten in G auf. Dadurch wird die EMK der Tropfelelektrode schwankend, weil sie plötzlich mit neuen Theilen der Flüssigkeit in Berührung kommt, und die Messungen werden erschwert.

Durch die Wand des Abflussrohres von G ist bei e ein Platindraht eingeschmolzen, dessen äusseres Ende in das mit Quecksilber gefüllte, kleine Seitenrohr g_1 eintaucht. In g_1 wird der Platindraht d_2 gesteckt, der die untere Quecksilbermasse U mit der zur Messung der Potentialdifferenz vorhergesehenen Einrichtung verbindet.

Durch das Seitenrohr g_2 wird Wasserstoff in den Apparat hineingeleitet, der durch die Lösung in G perlt und durch das Rohr g_3 entweicht. Von g_3 gelangt das Gas in eine Waschflasche, um den Inhalt von G von der Atmosphäre abzusperren; dann entweicht der Wasserstoff in die Luft.

Das Seitenrohr g_4 dient zur Verbindung des Apparates mit einer Decinormalelektrode. Die Flüssigkeit steht in g_4 etwas höher als im Gefäss G weil in der hinter g_3 eingeschaltenen Waschflasche etwas Flüssigkeitsdruck vorhanden ist. Durch einen Streifen Löschpapier, l, wird g_4 mit einem mit 0,1 n KCl-Lösung gefüllten »Diffusionsgefäss», D, verbunden,

[1] Hiervon ist der Gegendruck der Flüssigkeit abzuziehen. Das Flüssigkeitsniveau stand etwa 5 mm. über den unteren Rand der Tropfelelektrode, was einem Druck von etwa 5: 13, 6 = 0,4 mm. Quecksilber entspricht.

Digitized by Google

das seinerseits mit der Decinormalelektrode kommuniziert. Man kann also den Sauerstoff der Atmosphäre nicht völlig von der Lösung in G absperren, indem ihm noch die Möglichkeit gegeben ist, durch g_4 hineinzudiffundieren. Auf die bedeutung dieses Umstandes kommen wir unten zurück.

Durch das mit Schlauch und Quetschhahn ausgerüstete Seitenrohr g_5 endlich kann der Apparat entleert werden.

Das Quecksilber wurde in gewöhnlicher Weise durch Salpetersäure gereinigt und dann destilliert.

Die Lösungen. Das zu den Versuchen benutzte Cyankalium war von KAHLBAUM bezogen und aus Blausäure und Kali dargestellt. Es war rein weiss, krystallinisch und etwas feucht. Seine Analyse ergab:

K	59.39 %
CN	39.40 »
	98.79 %

Das Atomverhältniss ist:

$$K : CN = 1 : 0{,}9974.$$

Da keine fremden Substanzen vorhanden waren, dürfte offenbar der Verlust in der Analyse von einem Wassergehalt (= 1,21 %) herrühren. Hiervon abgesehen war also das Präparat von sehr hoher Reinheit. Das Chlorkalium war ebenfalls von KAHLBAUM. Zur Bereitung einer 0,1 normalen Lösung wurde das Salz geglüht und, nach Abkühlen im Exsiccator, 7,455 Gramm in Luft abgewogen und zu 1 Liter gelöst.[1] Die übrigen Reagenzien (Kaliumhydrat und Quecksilbercyanid) waren von reinster Qualität und die verwendeten Normallösungen wurden mit Sorgfalt hergestellt.

Zu den Lösungen wurde immer Quecksilbersalz — in diesem Falle Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$, — gefügt, um eine in Bezug auf Quecksilberionen definierte Lösung zu erhalten. Nach der NERNST'schen Theorie der elektromotorischen Kräfte ist ja die Konzentration der Metallionen in der Lösung für die Potentialdifferenz Metall: Lösung ausschlaggebend, und es ist daher bei allen kapillarelektrischen Untersuchungen von höchster Wichtigkeit, womöglichst für eine definierte Konzentration der Quecksilberionen zu sorgen, d. h. Quecksilber-

[1] Vorschrift von KOHLRAUSCH u. HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, (Leipzig 1898), S. 77.

Digitized by Google

salz zu der Lösung hinzufügen. Geht man bei ähnlichen Versuchen, wie es früher öfters geschehen ist, von einer quecksilberfreien Lösung aus, so wird beim Luftzutritt immer Quecksilber in Lösung gehen; wenn dann der Endzustand noch nicht erreicht ist, so ist die Konzentration der Quecksilberionen unbestimmt, dem zufälligen Sättigungsstadium entsprechend.[1]

Zu den mit Quecksilbercyanid und Cyankalium in wechselnder Menge versetzten 0,1 — normalen Chlorkaliumlösungen wurde noch *Kaliumhydrat* gefügt in einer Menge, die sich nach der Konzentration des Cyankaliums richtete. Dies geschah um die elektromotorische Kraft zwischen der Versuchsflüssigkeit und der 0,1-normalen Chlorkaliumlösung der Normalelektrode zu vertilgen. Wir kommen hierauf in Abt. 5 zurück.

Einfluss des Luftsauerstoffs. Es ist schon daran erinnert, dass nach der NERNST'schen Theorie die Konzentration der Quecksilberionen an der Quecksilberoberfläche für die kapillarelektrischen Erscheinungen von ausschlaggebender Bedeutung ist. Dass Quecksilber, obwohl es nicht aus luftfreien Säuren Wasserstoff zu entwickeln vermag, doch z. B. in lufthaltiger Schwefelsäure sich in recht bedeutender Menge löst und dass dieser Umstand bei kapillarelektrischen Messungen in Schwefelsäure von Bedeutung ist, darauf hat schon WARBURG aufmerksam gemacht.[2] WARBURG hat durch seine elektromotorische Messungen (l. c.) auch die Auflösung von Quecksilber in Chlorkalium und mehreren anderen neutralen Salzlösungen bei Luftzutritt nachgewiesen. Die folgenden Beobachtungen zeigen direkt, dass Quecksilber sich in einigen uns interessirenden neutralen Salzlösungen beim Luftzutritt löst.

Wird reines Quecksilber mit einer *Chlorkalium*lösung und Luft in einem Glasrohre eine Zeit lang geschüttelt, so scheidet sich allmählich Quecksilberchlorür aus der Lösung aus und die Menge nimmt mit der Zeit zu. Eine *Jodkalium*lösung die schon in der Luft gestanden und durch freies Jod

---

[1] Man würdigt diese fundamentale Bedingung immer noch nicht genügender Aufmerksamkeit. So hat GOUY in seinen umfassenden und sonst sehr sorgfältigen Beobachtungen — Ann. de chim. et de phys. (7), 29, 145 (1903); (8), 8, 291 u. 9, 75 (1906) — zwar die grosse Quecksilberoberfläche mit einer gesättigten Lösung von Merkurosulfat und überschüssigem festem Salz bedeckt, aber zu der in der Kapillare befindlichen Lösung gar kein Quecksilbersalz hinzugefügt.

[2] Wied. Ann. 38, 321 (1889).

Digitized by Google

etwas gelblich gefärbt geworden ist, wird beim Schütteln mit Quecksilber entfärbt. Da aber die Jodausscheidung weiter geht, so muss offenbar der Angriff des Quecksilbers auch fortschreiten. Nach vier und zwanzigstündigem Schütteln gibt die Lösung mit H_2S eine dunkelbraune Färbung.

In *Cyankalium*lösung löst sich das Quecksilber beim Luftzutritt allmählich. Dies kann mittelst des in Fig. 2 wiedergegebenen kleinen Apparats leicht gezeigt werden.

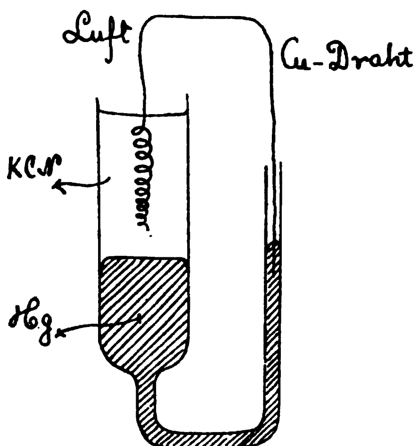


Fig. 2.

Der in die Lösung tauchende Kupferdraht wird nach einiger Zeit kräftig amalgamiert, zum Zeichen dass Quecksilber in der Lösung vorhanden ist. Nach Durchsaugen von Luft während 24 Stunden in 5 normaler Cyankaliumlösung über Quecksilber wurde nach Zusatz von Na_2S und Ansäuern ein deutlicher Niederschlag von HgS erhalten. Dagegen konnte eine Wasserstoffentwickelung oder eine Auflösung beim Zusammenbringen von Quecksilber und Cyankaliumlösung in einem geschlossenen Gefäss, durch welches Wasserstoff geleitet wurde, auch bei tagelangem Einwirken nicht mit Sicherheit beobachtet werden, auch nicht wenn in das Quecksilber ein Platindraht zur Ausbildung eines Lokalelementes gesteckt wurde.[1] So wurde Quecksilber in einem Probierröhrchen mit ausgekochter, 1-normaler Cyankaliumlösung überschüttelt und Wasserstoff durch das mit einem doppelt durchbohrten Pfröpfchen versehene Röhrchen 24-Stunden lang hindurchgeleitet. 1 cm^3 der Lösung gab mit 1 cm^3 0,001 normaler Na_2S-Lösung keine Färbung, während eine normale KCN-Lösung, mit 0,8 mg Quecksilbercyanid pro ccm in ähnlicher Weise geprüft, eine deutliche Färbung ergab. In 5-normaler KCN versagt diese Probe, weil da mit Na_2S bei Anwesenheit sehr

[1] Die Versuche nach denen ich in der vorläufigen Mitteilung S. 757. ausgesprochen habe, dass Wasserstoffentwickelung einträte, erwiesen sich bei näherer Prüfung als nicht zuverlässig.

Digitized by Google

kleiner Mengen Quecksilber keine Färbung eintritt. Auch Versuche eine zeitliche Änderung der elektromotorischen Kraft des Quecksilbers, gegen eine Normalelektrode gemessen, zu verfolgen blieben ohne merkliches Resultat; hierbei wurde allerdings, um eine definierte Lösung zu bekommen, von Anfang ein paar Milligramme Quecksilbercyanid hinzugefügt. Anderseits war die Messung auf 0,001 Volt genau.

Der Einfluss der Luft auf Cyankaliumlösungen macht sich bekanntlich auch durch Färbung letzterer bemerkbar. Eine 6,9-normale (gesättigte) Lösung wurde schon nach 5 Stunden schwach gelb.

In 0,1 bis 2-normaler *Schwefelnatrium*lösung löst sich Quecksilber beim tagelangen Schütteln oder Durchleiten von Luft ebenfalls, was dadurch nachgewiesen wurde, dass nach Ansäuern ein beträchtlicher Niederschlag von HgS erhalten wurde. HgS ist bekanntlich in Na_2S recht löslich, so dass die ganze Menge des gebildeten Schwefelquecksilbers erst nach Ansäuern zum Vorschein kommt. Wird das Rühren unterlassen, so bedeckt sich dagegen die Quecksilberoberfläche zuerst mit etwas Schwefelquecksilber, das beim Schütteln gelöst wird und erst nach 24-stündigem Schütteln wieder sichtbar wird. Dabei waren in 100 cm^3 0,1 normaler Na_2S-Lösung 0,114 gr. *Hg* gelöst worden. Auch konnte durch elektrometrische Messungen die Lösung von Quecksilber nachgewiesen werden. In 5-normaler Na_2S-Lösung war die Spannung gegen eine Dezinormalelektrode zu Anfang 1,080 volt und nach drei-tägigem Hindurchsaugen von Luft nur 0,947 Volt. In Wasserstoffatmosphäre konnte auch bei Na_2S kein Auflösen des Quecksilbers mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Da also durch Anwesenheit von Luftsauerstoff die Quecksilberionenkonzentration allmählich vermehrt und dadurch eine schwer berechenbare Fehlerquelle eingeführt wird, so wurden bei den definitiven Versuchen Vorsichtsmaassnahmen getroffen, um den Zutritt der Luft zum Versuchsgefäss zu verhindern.

Der Wasserstoff und seine Reinigung. Um den Luftzutritt zu verhindern, wurde durch das Versuchsgefäss vor und während der Zeit, wo die Messungen geschahen, gereinigter Wasserstoff geleitet. Er gelangte durch das seitliche Rohr g_2 (Fig. 1) in das Gefäss G, perlte durch die Lösung und entwich durch dass Rohr g_3.

Digitized by Google

Er wurde aus Kalilauge elektrolytisch entwickelt in einem Apparat, der in Fig. 3 wiedergegeben ist.

Die Kathode *K* war eine Kupferdrahtspirale, die sich innerhalb einer Glasglocke *G* befand. Ausserhalb der Glocke war der Kupferdraht durch einen Kautschukschlauch *s* von der Flüssigkeit isoliert. Die Anode *A* bestand aus einem Nickelblechcylinder. Der Sauerstoff entweicht also in Blasen nach oben (O_1). Es kommt aber auch vor, dass einzelne Bläschen nach unten abgestossen werden (O_2) und so in die Kathodenkammer gelangen um sich mit dem Wasserstoff zu mischen. Übrigens kann ja in der Flüssigkeit gelöster Sauerstoff nach der Kathode diffundieren und dort mit dem Wasserstoff entweichen. Um in der Weise mitgerissenen Sauerstoff zu entfernen, wurde der Wasserstoff zuerst durch eine Waschflasche mit pyrogallussaurem Kali geleitet. Dann folgte eine Waschflasche, die mit derselben Lösung wie das Versuchsgefäss *G* beschickt war. Dies geschah, um Verdampfen der Flüssigkeit in dem Versuchsgefäss zu vermeiden; die einzelnen Versuche dauerten nämlich bis zu 20 Stunden. Danach gelangte der Wasserstoff durch g_2 in *G*. (Fig 1.)

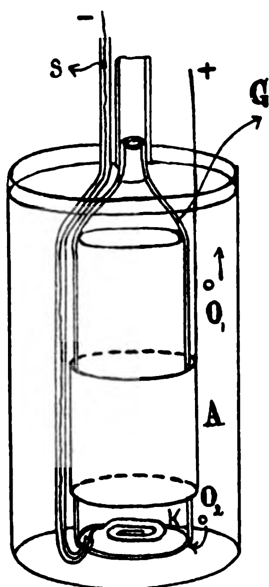


Fig. 3. Maasstab 1/4.

Nachdem er durch g_3 den Apparat verlassen hatte, passierte er noch eine Waschflasche mit pyrogallussaurem Kali, um den Sauerstoff der Luft auszuschliessen, und entwich schliesslich in die Atmosphäre. Die Verbindungen zwischen Gasentwickelungsapparat, Waschflaschen und Versuchsgefäss bestanden aus dickwändigen Kautschukschlauchen.

Trotz dieser Vorsichtsmaassregeln dürfte doch etwas Sauerstoff während der Versuche in das Gefäss *G* gelangt sein, denn wie wir sehen werden, zeigte sich besonders in Cyankaliumlösungen kleine, zeitliche Änderungen. Dies kann in drei Umständen seinen Grund haben:

1. war die Absorptionsanordnung mit pyrogallussaurem Kali nicht genügend effektiv;

Digitized by Google

2. ist durch die Kautschukschläuche Sauerstoff aus der Luft hineindiffundiert;

3. durch das Seitenrohr g_4 kann Luftsauerstoff hineindiffundieren.

Obwohl, wie wir unten sehen werden, die zeitlichen Veränderungen so klein waren, dass man kaum darin einiges Bedenken gegen die Messungen finden kann, so würde es sich doch bei einer eventuellen Wiederholung der Messungen empfehlen, den mitgerissenen Sauerstoff durch eine effektivere Absorption möglichst vollständig zu entfernen und das Hineindiffundieren von Sauerstoff aus der Atmosphäre zu verhindern durch ausschliessliche Verwendung von Glasverbindungen zwischen den einzelnen Teile des Apparats. Das Diffundieren des Luftsauerstoffs durch die Verbindung mit der Normalelektrode (g_4) wird allerdings nur durch mehr komplizierte Anordnungen beseitigt werden können.

Die Normalelektrode war eine sogen. *Decinormalelektrode* und also mit 0,1 *KCl* beschickt. Sie wurde nach bekannten Vorschriften[1] aus gereinigtem und destilliertem Quecksilber sowie reinem Kalomel und reinem Chlorkalium hergestellt. Sie befand sich während der Versuche in einem Wasserbad, dessen Temperatur beobachtet wurde (vgl. Fig. 1, wo N = Decinormalelektrode und W = Wasserbad). Zwischen die Decinormalelektrode und das Versuchsgefäss war ein Gefäss mit 0,1 n *KCl* geschaltet zur Verhinderung der Diffusion (D Fig. 1). Das Versuchsgefäss G hing in der Luft ohne Wasserbad und die Temperatur der Lösung wurde gleich der des Wasserbades der Normalelektrode angenommen.

Die Temperaturbestimmungen. Zur Erreichung zuverlässiger Temperaturablesungen stand ein von der physikalisch-technischen Reichsanstalt kontrolliertes s. g. Normalthermometer zur Verfügung. Seine Skala war in $^1/_{10}$ Grade geteilt.

Messung der elektromotorischen Kräfte. Diese wurden nach dem Kompensationsverfahren gemessen. Die zum Kompensieren nötige EMK wurde nach BOSES praktischem Vorschlage[2] an einem Präzisions-Millivoltmeter von SIEMENS und HALSKE abgelesen. Hierbei wurde, bei der Bestimmung der EMK der Tropfelektrode, ein Vorschaltwiderstand von $^1/_9\,\Omega$ benutzt, von dessen Klemmen aus die Leitungen an die Tropfelektrode

[1] Vgl. z. B. OSTWALD-LUTHER, Physiko-chemische Messungen, S. 381 (1902).
[2] Physikal. Zeitschr. 2,152 (1900).

Digitized by Google

(T) Fig. 1 und das untere Quecksilber (U) gingen. Ein Millivolt am Instrument (dessen Widerstand = 1 Ω ist), entsprach dann einer EMK von $^1/_9$ Millivolt und da am Instrument 0,1 Millivolt leicht abgelesen werden kann, konnte also bei den Messungen 0,00001 Volt geschätzt werden. Für die Messung der Spannung gegen die Normalelektrode musste dagegen, weil an dem Instrument nur bis 0,150 Volt abgelesen werden kann, ein Vorschaltwiderstand von 9 Ω benutzt werden. Dann entspricht aber ein Teilstrich des Millivoltmeters 0,01 Volt und, ein Zehntel eines Teilstriches schon 0,001 Volt. Hier würde, bei einer eventuellen Wiederholung der Messungen, ein empfindlicheres Messinstrument zu empfehlen sein.

Das Präzisions-Millivoltmeter wurde im hiesigen Elektrotechnischen Institut mit einem von der physikalisch-technischen Reichsanstalt bezogenen Normalelement (CLARKE) verglichen ohne dass einige Fehler mit Sicherkeit konstatiert werden konnten.

Als Galvanometer diente ein Zeigergalvanometer nach DEPREZ-D'ARSONVAL; ein Teilstrich entsprach etwa $0,7 \cdot 10^{-6}$ Amp. Die beim Kompensieren auftretenden Ströme überschritten deshalb nie $1 \cdot 10^{-7}$ Amp, und sie übten keinen schädlichen Einfluss aus, was dadurch erwiesen wurde, dass ein solcher Strom minutenlang geschlossen werden konnte, ohne dass sich die EMK änderte. Es beruht dies offenbar auf der kräftigen Wirkung der verwendeten Tropfelektrode. Bei der vollständig aperiodischen Einstellung des Millivoltmeters brauchte man zu der definitiven Ablesung nur einige Sekunden.

Zur Messung an der Tropfelektrode und an dem Normalelement wurden aus praktischen Gründen zwei verschiedene Stromkreise benutzt. Die Schaltung ist in Fig. 4 wiedergegeben, wo die gestrichelten Linien den Stromkreis der Normalelektrode darstellen.

Es ist hier:

S = Umschalter (Quecksilbernäpfe);
W = Drahtwiderstand;
$R_1\ R_2\ R_3$ = Widerstände (Rheostate);
M = Millivoltmeter;
G = Galvanometer.

Im übrigen dürfte die Schaltung ohne weiteres verständlich sein.

Digitized by Google

3. Einige typische Versuche.

Ich werde zuerst den Gang eines einzelnen Versuches in *Cyankalium*lösung etwas genauer beschreiben.

Der Gang der Versuche war folgender. Der Apparat und besonders die Tropfelektrode wurde zuerst gereinigt und getrocknet. Dann wurde die Versuchslösung in das Gefäss G eingefüllt.

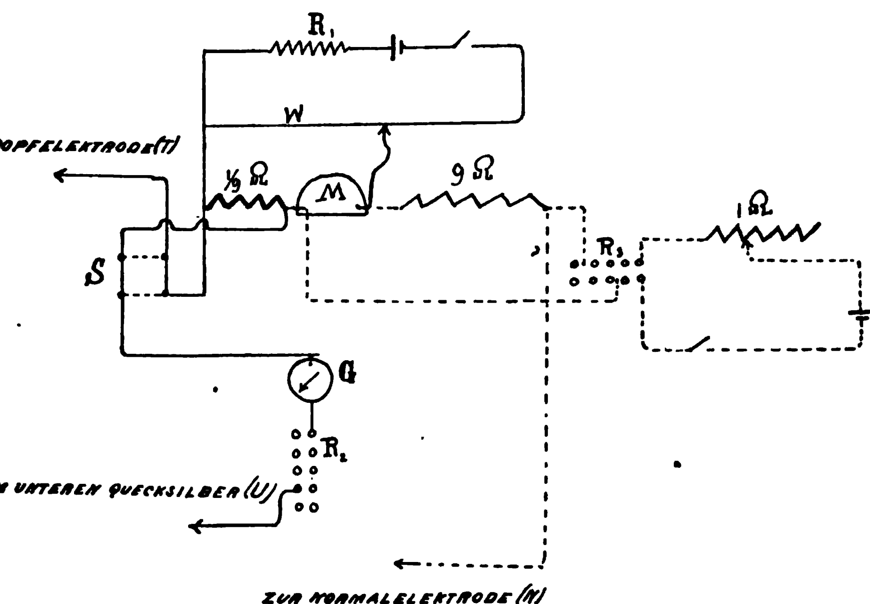


Fig. 4.

Dann begann man, während die Tropfelektrode noch abgestellt war, Wasserstoff durch die Lösung zu leiten und nach einiger Zeit wurde die EMK (N/U) zwischen Normalelektrode (N) und unterer Quecksilbermasse (U) gemessen. Das Gas strömte dabei wie während der ganzen Zeit der Messungen durch die Lösung in G. Nach einiger Zeit wurde die EMK N/U aufs Neue gemessen, um zu sehen, ob sie konstant war. Es konnte nämlich von Anfang an, trotz des Aufkochens, etwas Sauerstoff in der Lösung zurückgeblieben sein und ausserdem bleibt im Apparat über der Lösung etwas Luft zurück. Es muss daher eine gewisse Zeit verlaufen bis sich

Digitized by Google

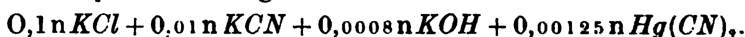
beim Durchleiten des Wasserstoffes Gleichgewicht hergestellt hat. Man wiederholt also die Messungen mit einigen Zwischenräumen bis N/U genügend konstant ist. Dann wird die Tropfelektrode in Thätigkeit gesetzt und es folgen einige Messungen der EMK(T/U) zwischen der Tropfelektrode (T) und der unteren Quecksilbermasse (U). Die einzelnen Messungen werden in der Regel etwas von einander abweichen, wegen der unregelmässigen Bewegung der Flüssigkeit, wodurch die Konzentration in den Flüssigkeitsschichten in der Umgebung der Tropfstelle und der unteren Quecksilbermasse etwas wechselt. Man macht daher eine genügende Anzahl von Messungen um einen zuverlässigen Mittelwert der EMK T/U bekommen zu können. T/U wird als *negativ* bezeichnet, wenn der Tropfelektrodenstrom in der Richtung der fallenden Tröpfchen fliesst, und als *positiv* im entgegengesetzten Falle.

Dann wurde die Tropfelektrode wieder abgestellt und die EMK N/U aufs Neue gemessen. Zeigte sich genügende bezw. vollständige Übereinstimmung mit dem Wert vor dem Tropfen, wurde die Messung als gelungen betrachtet, und falls eine kleine Variation (z. B. 0,001 Volt) zwischen den zwei Werten von N/U vorlag, das Mittel genommen.

Dann wurde der Versuch in gleicher Weise einige Male wiederholt. Die Temperatur wurde bei jeder Messung einer EMK notiert.

Ich gebe als *erstes Beispiel* Versuch N:r 3 wieder.

Die Zusammensetzung der Lösung war in *Grammäquivalenten pro Liter* ausgedrückt:



$$0{,}1\,n\,KCl + 0{,}01\,n\,KCN + 0{,}0008\,n\,KOH + 0{,}00125\,n\,Hg(CN)_2.$$

Zeit nach Anfang des Durchleitens von Wasserstoff	EMK der Decinormalelektrode gegen Quecksilber in der betreffenden Lösung (N/U) in Volt	EMK der Tropfelektrode (T/U) in Millivolt	Temperatur
40′	0,557	—	+ 17,8°
1^h	0,557	—	+ 17,9
1 15	0,557	—	+ 18,0
1^h20′ Tropfen beginnt			
1 30	—	— 3,4	+ 18,1°
1 40	—	— 3,5	+ 18,1
1 50	—	— 3,8	+ 18,2

Digitized by Google

Zeit nach Anfang des Durchleitens von Wasserstoff	EMK der Decinormalelektrode gegen Quecksilber in der betreffenden Lösung (N/U) in Volt	EMK der Tropfelektrode (T/U) in Millivolt	Temperatur
2^h	——	— 4,0	+ 18,3°
Tropfen hört auf			
2 5′	0,555	——	+ 18,3
2 10	0,555	——	+ 18,4
2 15	0,554	——	+ 18,4
Tropfen beginnt.			
2^h 20′	——	— 3,9	+ 18,5°
2 25	——	— 3,9	+ 18,5
2 30	——	— 3,9	+ 18,5
2 35	——	— 4,0	+ 18,5
2 40	——	— 4,0	+ 18,6
Tropfen hört auf.	Mittel:	— 3,94	
2^h 45′	0,553	——	+ 18,6°
2 50	0,553	——	+ 18,6
2 55	0,553	——	+ 18,6
Tropfen beginnt			
3^h	——	— 4,0	+ 18,7°
3 5′	——	— 4,0	+ 18,7
3 10	——	— 4,0	+ 18,7
Tropfen hört auf.	Mittel:	— 4,00	
3^h 15′	0,554	——	+ 18,7°
3 20	0,553	——	+ 18,8

Die erste Messung wird verworfen, weil damals die EMK N/U noch nicht genügend konstant war. Aus den zwei anderen Messungen erhält man:

	Mittlerer Wert der EMK der Decinormalelektrode N/U	Mittlerer Wert der EMK der Tropfelektrode T/U	Mittlere Temperatur
2^h 5′ — 2^h 55′	0,5538 Volt	— 3,94 Millivolt	+ 18,5°
2^h 45′ — 3^h 20′	0,5532 »	— 4,00 »	+ 18,7°

Im obigen Versuch unterliegen die EMK N/U und T/U, abgesehen vom Anfang des Versuches, später keinen merklichen zeitlichen Änderungen. Bei Versuchen, wobei der Zusatz von $Hg(CN)_2$ geringer war, so dass $p < P$ und also der

Digitized by Google

Tropfelektrodenstrom seine Richtung wechselte, änderten sich dagegen im Allgemeinen die zu messenden EMK mit der Zeit. Diese Änderung ging immer in der Richtung, dass die EMK N/U mit der Zeit etwas abnahm, und gleichzeitig die EMK T/U entsprechend niedrigere positive Werte annahm, bezw. sogar negativ wurde. Diese Änderungen gingen genau Hand in Hand und man muss wohl als Ursache annehmen, dass Sauerstoff nicht völlig ausgeschlossen war. Bei Gegenwart von Sauerstoff müssen offenbar die EMK sich in der genannten Richtung ändern und es ist ausserdem leicht zu verstehen, dass die Änderungen fast nur dann auftraten, wenn die EMK der Tropfelektrode zu Anfang positiv war, weil dabei eine bestimmte kleine Menge Sauerstoff relativ grössere Änderungen verursacht. Wenn aber die Werte der EMK N/U, die eine Reihe von Messungen der EMK T/U umschliessen, nur sehr wenig von einander abweichen, so kann man wohl kein Bedenken hegen, auch die Messungen in den etwas veränderlichen Lösungen zu verwenden. Ich gebe als Beispiel einen Teil eines Versuches wieder, in welchem die EMK der Tropfelektrode allmählich von kleinen positiven zu kleinen negativen Werten übergeht und dabei auch eben den Nullpunkt passiert. Die Zusammensetzung der Lösung war:



$$0{,}1\,\mathrm{n}\,KCl + 0{,}01\,\mathrm{n}\,KCN + 0{,}0008\,\mathrm{n}\,KOH + 0{,}00001\,\mathrm{n}\,Hg(CN)_2$$

Zeit nach Anfang des Durchleitens von Wasserstoff	EMK der Decinormalelektrode gegen Quecksilber in der betreffenden Lösung (N/U) in Volt	EMK der Tropfelektrode (T/U) in Millivolt	Temperatur
3h 25′	0,578	——	+ 17,2°
3 30	0,578	——	+ 17,3
3 35	0,577	——	+ 17,3
Tropfen beginnt.			
3h 40′	——	+ 0,73	+ 17,4°
3 45	——	+ 0,73	+ 17,4
3 50	——	+ 0,69	+ 17,4
3 55	——	+ 0,59	+ 17,5
4	——	+ 0,59	+ 17,5
Tropfen hört auf.	Mittel:	+ 0,66	
4h 5′	0,577	——	+ 17,5°
4 10	0,576	——	+ 17,5

Digitized by Google

Zeit nach Anfang des Durchleitens von Wasserstoff	EMK der Decinormalelektrode gegen Quecksilber in der betreffenden Lösung (N/U) in Volt	EMK der Tropfelektrode (T/U) in Millivolt	Temperatur
4h 15′	0,576	——	+ 17,5°
Tropfen beginnt.			
4h 20′	——	+ 0,46	+ 17,6°
4 25	——	+ 0,44	+ 17,6
4 30	——	+ 0,43	+ 17,7
4 35	——	+ 0,39	+ 17,7
4 40	——	+ 0,33	+ 17,8
Tropfen hört auf.	Mittel:	+ 0,41	
4h 45′	0,574	——	+ 17,8°
Die Messungen während 1 Stunde eingestellt.			
5h 55′	0,574	——	+ 18,2°
6	0,575	——	+ 18,2
6 5	0,575	——	+ 18,2
6 10	0,575	——	+ 18,3
Tropfen beginnt.			
6h 20′	——	+ 0,16	+ 18,3°
6 25	——	+ 0,11	+ 18,3
6 30	——	+ 0,11	+ 18,3
6 35	——	+ 0,07	+ 18,3
6 40	——	+ 0,04	+ 18,3
Tropfen hört auf.	Mittel:	+ 0,10	
6h 45′	0,575	——	+ 18,4°
6 50	0,575	——	+ 18,4
6 55	0,575	——	+ 18,4
7	0,575	——	+ 18,4
Tropfen beginnt.			
7h 10′	——	+ 0,07	+ 18,5°
7 15	——	+ 0,03	+ 18,5
7 20	——	± 0,00	+ 18,5
7 25	——	— 0,02	+ 18,6
7 30	——	— 0,03	+ 18,7
Tropfen hört auf.	Mittel:	+ 0,01	

Digitized by Google

Zeit	N/U	T/U	t
7h 35′	0,574	——	+ 18,7°
7 40	0,574	——	+ 18,8
7 45	0,574	——	+ 18,8
	Tropfen beginnt.		
7h 50′	——	— 0,10	+ 18,8°
7 55	——	— 0,13	+ 18,9
8	——	— 0,22	+ 18,9
8 5	——	— 0,23	+ 18,9
8 10	——	— 0,26	+ 18,9
	Tropfen hört auf. Mittel:	— 0,19	
8h 15′	0,574	——	+ 18,9°
8 20	0,574	——	+ 18,9
8 25	0,574	——	+ 18,9
	Tropfen beginnt.		
8h 30′	——	— 0,27	+ 18,9°
8 35	——	— 0,30	+ 18,9
8 40	——	— 0,30	+ 18,9
8 45	——	— 0,30	+ 18,9
8 50	——	— 0,32	+ 18,9
	Tropfen hört auf. Mittel:	— 0,30	
8h 55′	0,574	——	+ 18,9°
9	0,573	——	+ 18,9
9 5	0.573	——	+ 18,9
	Tropfen beginnt.		
9h 10′	——	— 0,34	+ 18,9°
9 15	——	— 0,37	+ 18.9
9 20	——	— 0,37	+ 18,9
9 25	——	— 0,39	+ 18,9
9 30	——	— 0,40	+ 18,9
	Tropfen hört auf. Mittel:	— 0,37	
9h 35′	0,572	——	+ 18,9°
9 40	0,572	——	+ 18.9

Digitized by Google

Als Resultate dieser Messungen wäre also zu verzeichnen.

Zeit	Mittlerer Wert der EMK der Decinormalelektrode (N/U) in Volt	Mittlerer Wert der EMK der Tropfelektrode (T/U) in Millivolt	Mittlere Temperatur
$3^h 25' - 4^h 15'$	0,5770	+ 0,66	17,4°
4 15 — 4 45	0,5750	+ 0,41	17,7
6 — 7	0,5750	+ 0,10	18,3
6 50 — 7 45	0,5745	+ 0,01	18,6
7 35 — 8 25	0,5740	— 0,19	18,9
8 15 — 9 5	0,5737	— 0,30	18,9
9 — 9 40	0,5725	— 0,37	18,9

In demselben Versuch waren in der Zeit $1^h 15' - 3^h 20'$ noch 3 solche Mittelwerte gewonnen. Die zeitlichen Änderungen sind, wie ersichtlich, so klein und so langsam, dass, wie schon gesagt, gegen die Verwendung der Messungen wohl keine Bedenken erhoben werden können. Doch wäre es besser wenn sie nicht vorkämen, weil dadurch die Messungen offenbar, wenn auch weniger an Anzahl, doch zuverlässiger würden.

In der Regel wurden, wie ersichtlich, jedesmal 5 Messungen an der Tropfelektrode gemacht und daraus das Mittel genommen.

Es ist mir gelungen, ausser dem schon früher bekannten Cyankalium, noch ein Reagenz zu finden, durch dessen Zusatz die Quecksilberionenkonzentration so weit herabgedrückt wird, dass sich der Tropfelektrodenstrom umkehrt, d. h. $p < P$. Dies Reagenz ist *Schwefelwasserstoff*, wodurch das ausserordentlich wenig lösliche Schwefelquecksilber niedergeschlagen wird.

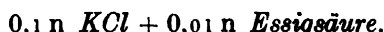
Bei den Versuchen in Schwefelwasserstoff-Lösungen wurde folgendermassen verfahren. Eine 0,1 n KCl-Lösung wurde mit einem Tropfen schwacher, wässriger Kalomelemulsion und wechselnden Mengen Essigsäure versetzt, aufgekocht, noch warm mit H_2S behandelt, abgekühlt und ins Versuchsgefäss gebracht, wonach ein ununterbrochener Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Die Lösungen waren also stets mit Schwefelquecksilber und Schwefelwasserstoff gesättigt. Das Schwefelquecksilber war durch die bräunliche Farbe der Lösungen erkennbar, sowie durch das Auftreten dünner Ueber-

Digitized by Google

züge an der unteren Quecksilberoberfläche, wenn dieselbe in Ruhe gelassen wurde. Durch Zusatz verschiedener Mengen Essigsäure konnte der Gehalt der Lösungen an Quecksilberionen geregelt werden. Durch Vermehrung des Säurezusatzes vergrössert sich die Menge der Quecksilberionen, wie die Messungen der EMK gegen die Decinormalelektrode ergaben, und dies kann bekanntlich folgendermassen erklärt werden. Durch Zusatz von Säure wird die Dissociation des gelösten Schwefelwasserstoffes zurückgedrängt, wodurch wiederum die Konzentration der Quecksilberionen (aus dem Schwefelquecksilber) steigen muss.

Die Versuche waren übrigens ganz wie die Versuche in Cyankaliumlösungen angeordnet, nur mit dem Unterschied, dass statt Wasserstoff Schwefelwasserstoff während der ganzen Versuchszeit eingeleitet wurde. Der Schwefelwasserstoff wurde aus Schwefeleisen und Salzsäure entwickelt und mit Schwefelnatriumlösung gewaschen. Das Gas kam dann zum Versuchsgefäss und passierte noch eine Waschflasche mit Wasser zum Fernhalten der Luft; endlich wurde es durch festes Kali absorbiert.

Da die Cyankalium- und Schwefelwasserstofflösungen bei den Versuchen sich nicht ganz gleich verhalten, sei hier als Beispiel einer Messung in Schwefelwasserstofflösung noch ein Versuch vollständig angeführt. Die verwendete Lösung enthielt in *Grammäquivalenten pro Liter:*



$$0{,}1\ \text{n}\ KCl + 0{,}01\ \text{n}\ \textit{Essigsäure}.$$

Ausserdem wurde ein Tröpfchen wässriger Kalomelemulsion hinzugefügt und der Versuch im Schwefelwasserstoffstrom ausgeführt.

Zeit nach Anfang des Durchleitens von Schwefelwasserstoff	EMK der Decinormalelektrode gegen Quecksilber in der betreffenden Lösung (N/U) in Volt	EMK der Tropfelektrode (T/U) in Millivolt	Temperatur
$2^h\ 5'$	0,579	——	+ 15,2°
2 30	0,579	——	+ 15,2
Tropfen beginnt.			
$2^h 35'$	——	+ 4,7	+ 15,2°
Tropfen hört auf.			

Digitized by Google

Zeit nach Anfang des Durchleitens von Schwefelwasserstoff	EMK der Decinormalelektrode gegen Quecksilber in der betreffenden Lösung (N/U) in Volt	EMK der Tropfelektrode (T/U) in Millivolt	Temperatur
2h 40′	0,581	——	+ 15,2°
2 45	0,581	——	+ 15,1
3	0,581	——	+ 15,1
Tropfen beginnt.			
3h 4′	——	+ 2,4	+ 15,1°
3 7	——	+ 0,9	+ 15,1
3 18	——	+ 2,8	+ 15,1
3 22	——	+ 3,2	+ 15,1
3 35	——	+ 3,5	+ 15,0
3 45	——	+ 4,4	+ 15,0
3 55	——	+ 4,4	+ 15,0
Tropfen hört auf.			
4h 5′	0,580	——	+ 15,0°
4 10	0,580	——	+ 15,0
4 15	0,580	——	+ 15,0
Tropfen beginnt.			
4h 20′	——	+ 4,6	+ 15,0°
4 30	——	+ 4,9	+ 14,9
4 40	——	+ 4,8	+ 14,9
Tropfen hört auf.	Mittel:	+ 3,69	
5h	0,580	——	+ 14,9°

Wie wir sehen ist hier kein zeitlicher Gang der Werte der beiden gemessenen EMK vorhanden. Dagegen sind die Messungen der EMK der Tropfelektrode mehr schwankend als es bei den Cyankaliumlösungen der Fall war. Dass kein zeitlicher Gang vorhanden ist erklärt sich daraus, dass die Lösung hier stets mit Schwefelquecksilber *gesättigt* war. Wenn also durch noch vorhandenen Spuren von Luftsauerstoff das Quecksilber angegriffen wird, so wird der Effekt nur der dass etwas mehr Schwefelquecksilber ausgeschieden wird, die Konzentration der Quecksilberionen kann aber dadurch nicht beeinflusst werden. Dass die Tropfelektrode hier etwas schwankend ist, dürfte darauf beruhen, dass Partikelchen von Schwefelquecksilber ausgeschieden sind, wie leicht für

Digitized by Google

das Auge bemerkbar, und diese können einige Löcher der Tropfelektrode bisweilen verstopfen, wodurch die Effektivität der Tropfelektrode etwas variabel wird. Um diese Fehlerquelle möglichst unschädlich zu machen, habe ich keinen anderen Weg finden können als durch eine grosse Zahl von Beobachtungen (in der Regel weit mehrere als in dem citierten Versuch) die zufälligen Variationen zu eliminieren.

Der angeführte Versuch ist sonst von etwa normaler Beschaffenheit, es gibt solche wo die Tropfelektrode konstanter war, aber auch solche bei welchen die Variationen der Tropfelektrode etwas grösser waren. Dagegen weichen die einzelnen Messungen der EMK der Decinormalelektrode gegen das Quecksilber im Versuchsgefäss bei Schwefelwasserstofflösungen nie über 2 Millivolt von einander ab.

4. Die Temperaturkorrektionen.

Der ganze Apparat war, wie schon gesagt, nicht in einem Thermostaten eingesetzt, sondern von der Zimmerluft umgeben, mit Ausnahme der Normalelektrode, die in einem kleinen Wasserbad stand, deren Temperatur beobachtet wurde. Sie wechselte zwischen 15° und 21°. Die Temperatur änderte sich höchstens mit 0,6° pro Stunde; in der Regel aber waren die Änderungen bedeutend langsamer, so dass die Annahme, dass die Temperatur der Versuchslösung gleich der der Normalelektrode sei, wohl ohne Bedenken gemacht werden kann. Die Versuchsflüssigkeit wurde immer durch den Gasstrom gerührt während die Flüssigkeit in der Decinormalelektrode nicht gerührt wurde. Indes kann man wohl sicher annehmen dass die Lösung der Decinormalelektrode, die mit Kalomel bei allen Temperaturen gesättigt werden soll, hierzu auch Zeit hatte, da nach RICHARDS[1] eine decinormale Kalomelelektrode in einem Flüssigkeitsbade ohne Rührung schon in wenigen Minuten das Gleichgewicht erreicht.

Für die Änderungen der Temperatur muss eine Korrektion angebracht werden.

Der Temperaturkoefficient der Decinormalelektrode (mit

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie 24, 47 (1897).

Digitized by Google

0,1 n KCl) ist schon von RICHARDS bestimmt worden[1] und wenn wir die absolute Potentialdifferenz dieser Elektrode bei 18° mit a bezeichnen (sie ist negativ, wenn wir das Zeichen die Ladung der Lösung angeben lassen), so ist nach RICHARDS:

$$\text{gesättigte Lösung von } Hg_2Cl_2 \text{ in } 0{,}1\text{ n } KCl/Hg = \\ = a - 0{,}00079\ (t^\circ - 18);$$

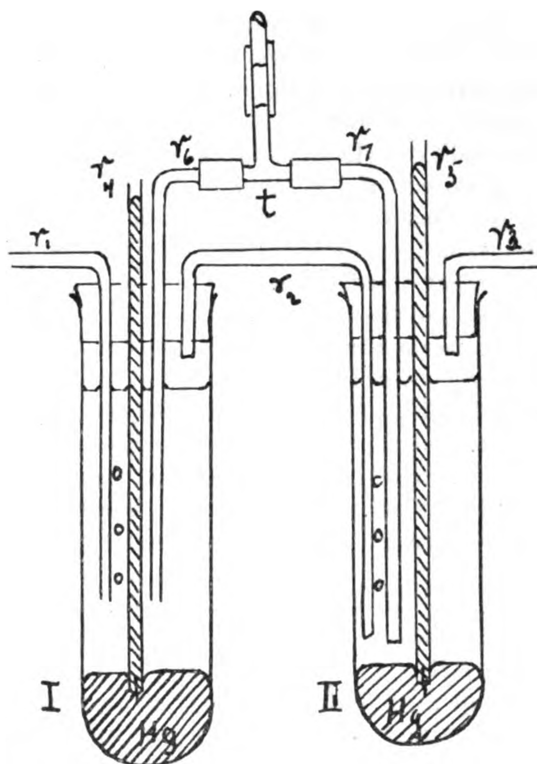


Fig. 5.

wo t die betreffende Temperatur bezeichnet. Mit einiger Abrundung beträgt also die Änderung der Decinormalelektrode pro 1°:

$$-0{,}0008 \text{ Volt.}$$

Die Änderung der EMK zwischen Quecksilber und den

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie 24, 39 (1897).

Digitized by Google

bei dieser Untersuchung verwendeten Lösungen wurde mit Hilfe des in Fig. 5 skizzierten Apparates bestimmt.

I und II sind zwei weite Probirröhrchen, am Boden befindet sich in beiden Quecksilber und darüber die zu untersuchende Lösung. Die Röhrchen sind durch Pfropfen mit je vier Bohrungen versehen. Durch das Glasrohr r_1 wird Gas (Wasserstoff bezw. Schwefelwasserstoff) durch I getrieben, geht durch r_2 in II über und entweicht durch r_3. Die Röhren r_4 und r_5 tragen unten je eine Platinspitze, die ins Quecksilber taucht, und sind selbst mit Quecksilber gefüllt zur Einführung von Leitungsdrähten. Die Verbindung zwischen den Flüssigkeiten in I und II wird durch die Glasröhre r_6 und r_7 hergestellt; in diese Röhre sowie in das T-Rohr *t* wird Flüssigkeit gepresst. r_6, r_7 und *t* sind mit Schläuchen verbunden. *t* ist oben durch Gummischlauch und Glaspfropfen geschlossen; zwischen diesen kann ein gefeuchtetes Papierstreifchen gesteckt werden um eine Messung gegen der Decinormalelektrode zu ermöglichen.

I und II werden zuerst in ein gemeinsames Wasserbad von genau gemessener Temperatur (15—18°) gesteckt und Gas hindurchgleitet, bis keine merkliche Potentialdifferenz mehr vorhanden ist. Dann wird z. B. I in Eis gesteckt und die EMK gemessen, nachdem sie konstant geworden ist. Dann werden I und II wiederum auf gleiche Temperatur gebracht um zu kontrollieren, dass die Potentialdifferenz wieder verschwindet.

Bei diesen Messungen ist also keine Rücksicht auf die thermoelektromotorische Kraft *Pt/Hg* genommen indem die zwei Kontaktstellen zwischen Platin und Quecksilber verschiedene Temperatur hatten. Dies ist aber ganz ohne Belang, weil bei dem fraglichen Temperaturintervall von etwa 18° diese thermoelektrische Spannung nicht den Wert von 0,01 Millivolt erreichen kann.

Die Resultate der Messungen sind in Tab. 1 und 2 zusammengestellt, wobei bemerkt werden soll, dass die Änderung der Potentialdifferenz *Lösung/Metall* verzeichnet worden ist (also nicht die Änderung des Potentialdifferenz Metall/Lösung).

Digitized by Google

Tab. 1.

Lösung: 0,1 n KCl + 0,01 n KCN + 0,0008 n KOH mit wechselnden Mengen $Hg(CN)_2$.

Gehalt an $Hg(CN)_2$ (Grammäquiv. pro Liter).	Änderung in Millivolt pro 1° Temperaturzunahme.
0,00001	— 1,02
0,00025	— 1,14
0,00313	— 1,26

Tab. 2.

Lösung: 0,1 n KCl mit HgS und H_2S gesättigt.

Gehalt an *Essigsäure* (Grammäquiv. pro Liter).	Änderung in Millivolt pro. 1° Temperaturzunahme.
0,002	— 0,38
0,020	— 0,45
0,200	— 0,42

Der Gehalt an $Hg(CN)_2$ bezw. Essigsäure ist in etwa demselben Umfang wie bei den Versuchen mit der Tropfelektrode variiert worden. Die Zahlen sind Mittel mehrerer Bestimmungen; wie aus dem Gang der Zahlen in Tab. 2 ersichtlich ist jedoch die zweite Decimale ziemlich unsicher.

Ich habe daher auf die kleinen Änderungen bei verschiedener Konzentration des $Hg(CN)_2$ bezw. der Essigsäure kein Gewicht gelegt, sondern mich damit begnügt, folgende Temperaturkorrektionen anzubringen:

in KCN-Lösungen: — 1,1 Millivolt pro 1° Temperaturzunahme
» H_2S- » : — 0,4 » » 1° »

Die Korrektion wird folgendermassen angebracht: Es sei die Potentialdifferenz der Decinormalelektrode:

$$0{,}1\ \mathrm{n}\ KCl \mid Hg = a - 0{,}8\ (t - 18)\ \text{Millivolt}$$

und die Potentialdifferenz:

$$0{,}1\ \mathrm{n}\ KCl + 0{,}01\ \mathrm{n}\ KCN\ \text{u. s. w.} \mid Hg = b - 1{,}1\ (t - 18)$$

dann ist die EMK des Elementes:

$$Hg \mid 0{,}1\ \mathrm{n}\ KCl \mid 0{,}1\ \mathrm{n}\ KCl + 0{,}01\ \mathrm{n}\ KCN\ \text{u. s. w.} \mid Hg = -a + 0{,}8\ (t - 18) + b - 1{,}1\ (t - 18)\ \text{Millivolt}$$

$$= (b - a) - 0{,}3\ (t - 18)\ \text{Millivolt}$$

Digitized by Google

$b - a = e_{18}$ ist die EMK bei 18°. Die bei einer anderen Temperatur beobachtete EMK e_t ist dann:

$$e_t = e_{18} - 0{,}3\,(t - 18) \text{ Millivolt;}$$

woraus folgt:

$$e_{18} = e_t + 0{,}3\,(t - 18) \text{ Millivolt,}$$

welche Formel für die Messungen in *Cyankaliumlösungen* gilt. Für die Messungen in *Schwefelwasserstofflösungen* bekommt man in derselben Weise:

$$e_{18} = e_t - 0{,}4\,(t - 18) \text{ Millivolt.}$$

In dieser Weise sind in der Folge alle Werte für die EMK gegen die Decinormalelektrode auf + 18° reduziert worden.

Der Temperaturkoeffizient aller Lösungen (Kalomelelektrode, KCN- und HgS-Lösungen) ist derart, als ob die Konzentration der Hg-Ionen *mit steigender Temperatur zunehme.*

Um völlige Rücksicht auf den Einfluss der Temperatur nehmen zu können, musste noch untersucht werden, wie die *Effektivität der Tropfelektrode* sich mit der Temperatur ändert, d. h. wie sich die EMK der Tropfelektrode bei gleicher Ionenkonzentration mit der Temperatur ändert. Es ist vorherzusehen dass die Effektivität mit steigender Temperatur etwas abnimmt, weil dabei die Lösung beweglicher wird und deshalb die Konzentrationsunterschiede durch Diffusion und Konvektion mehr ausgeglichen werden. Es war meine Absicht auch diese Frage zu untersuchen; ich habe es aber aufgegeben weil eine solche Untersuchung, wegen der etwas schwankenden Ausschläge der Tropfelektrode, nicht besonders aussichtsvoll erschien.

Es kann unter solchen Umständen in Frage gestellt werden ob es überhaupt einen Zweck hat, die EMK gegen die Decinormalelektrode allein für die Temperatur zu korrigieren. Ich habe dies jedoch getan, weil, wenn es gelingt, die Temperaturkorrektion der Tropfelektrode einigermassen sicher zu bestimmen, die diesbezügliche Korrektion leicht später angebracht werden kann. Deswegen habe ich auch die Versuchstemperatur in der Folge angegeben.

Digitized by Google

5. Die Potentialdifferenz zwischen der Versuchslösung und der Lösung der Decinormalelektrode.

Bei den Versuchen in *Cyankaliumlösungen* konnte durch Zusatz von einer bestimmten Menge von Kaliumhydrat die Potentialdifferenz zwischen der Versuchslösung und der 0,1 normalen *KCl*-Lösung der Normalelektrode eliminiert bezw. auf einen so kleinen Betrag gebracht werden, dass sie völlig ausser Betracht fällt, wie ich zunächst nachweisen werde.

Die relativen Wanderungsgeschwindigkeiten betragen bei 18° für:

$$K^{\cdot} \quad u_1 = 65{,}3$$
$$CN' \quad v_1 = 56{,}3$$
$$OH' \quad v_2 = 174$$

Der Werth der relativen Wanderungsgeschwindigkeit des Cyanions ist aus HITTORFS Messungen über die Überführungszahl des Cyanions abgeleitet[1]; auf die Hydrolyse des Cyankaliums (1,12 % in 0,1 normaler Lösung) konnte dabei allerdings keine Rücksicht genommen werden.

Da also das Hydroxylion schneller, das Cyanion dagegen langsamer als das Kaliumion wandert, so entsteht hierdurch offenbar die Möglichkeit eine gemischte Lösung aus Cyankalium und Kaliumhydrat darzustellen, die an und für sich zu keiner Potentialdifferenz Anlass giebt. Ich gebe die Rechnung, durch welche die Zusammensetzung solcher Lösungen in sehr einfacher Weise gefunden wird, ausführlich wieder, weil es auch in anderen Fällen von Vorteil sein kann, in dieser Weise eine Potentialdifferenz zwischen zwei verschiedenen Lösungen zu vertilgen.

Wir berechnen also zuerst die Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zweier Lösungen von $KCN + KOH$, wo die Gesamtkonzentration verschieden ist, das Verhältniss aber zwischen den Konzentrationen von KCN und KOH in den zwei Lösungen dasselbe ist. Wir nehmen in beiden Lösungen praktisch vollkommene Dissociation an.

Wir denken uns ein Prisma von 1 cm² Querschnitt ausgeschnitten (Fig. 6) und $ABCD$ sei die Trennungsfläche der zwei Lösungen I und II. C und C' bezeichnen die Konzentrationen der betreffenden Ionen in den zwei Lösungen. U sei

[1] Pogg. Ann. 106, 375 (1859).

Digitized by Google

die absolute Wanderungsgeschwindigkeit des Kaliumions (in cm/sec für 1 Volt/cm) und V_1, V_2 dieselbe Grössen für CN' und OH'.

Wir haben also:

$$C_K = C_{CN} + C_{OH};\ C'_K = C'_{CN} + C_{OH} \tag{1}$$

Es sei ferner

$$C_K > C'_K.$$

Nach Voraussetzungen ist dann weiter:

$$\frac{C_K}{C'_K} = \frac{C_{CN}}{C'_{CN}} = \frac{C_{OH}}{C'_{OH}} = \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = \frac{c}{c_1} = n \tag{2}$$

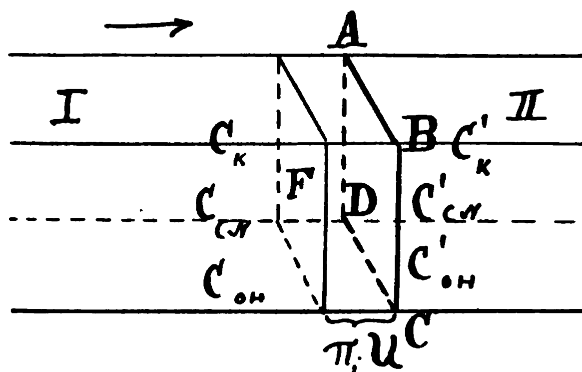


Fig. 6.

wo $\varkappa$ = die specifische Leitfähigkeit

c und c_1 = die Totalkonzentrationen

n = eine Konstante.

Das Potentialgefälle pro cm sei in I = π_1 und in II = π_2 Volt. Die Stromstärke ist dann, wenn mit w_0 die specifischen Widerstände bezeichnet werden,

$$i = \frac{\pi_1}{w'_0} = \frac{\pi_2}{w''_0} = \pi_1 \,.\, \varkappa_1 = \pi_2 \,.\, \varkappa_2,$$

woraus folgt:

$$\pi_2 = \pi_1 \,.\, \frac{\varkappa_1}{\varkappa_2} = n\,\pi_1$$

Digitized by Google

Wir nehmen an, dass der Strom in der Richtung des Pfeiles von I zu II fliesst. Dann ist die auf 1″ durchgegangene Elektrizitätsmenge, ε, weil z. B. die Kaliumionen pro Sekunde den Weg $\pi_1 . U$ zurücklegen und daher alle im Schnitt AF befindlichen Kaliumionen die Trennungsfläche nach einer Sekunde passiert haben u. s. w.:

$$\varepsilon = \pi_1 U . C_K . F + n \pi_1 V_1 . C'_{CN} . F + n \pi_1 V_2 . C'_{OH} . F$$

wo $F = 96540$ coulombs;

und also, da $C'_{CN} = \frac{C_{CN}}{n}; C'_{OH} = \frac{C_{OH}}{n}$:

$$\varepsilon = \pi_1 U . C_K . F + \pi_1 V_1 . C_{CN} . F + \pi_1 V_2 . C_{OH} . F.$$

Wenn man annimmt dass der Strom in entgegengesetzter Richtung, also von II zu I, passiert, so gelangt man zu einem identischen Resultat.

Die von den verschiedenen Ionen transportierten Bruchteile der durchgegangenen Elektrizitätsmenge, oder die *Ueberführungszahlen* in der gemischten Lösung werden offenbar:

für $K^{\cdot}$: $$\frac{U . C_K}{U . C_K + V_1 . C_{CN} + V_2 . C_{OH}};$$

für CN': $$\frac{V_1 C_{CN}}{U C_K + V_1 C_{CN} + V_2 C_{OH}};$$

für OH': $$\frac{V_2 C_{OH}}{U C_K + V_1 C_{CN} + V_2 C_{OH}}.$$

Um die Potentialdifferenz e zu berechnen haben wir in bekannter Weise die osmotische Arbeit, die einem gewissen Ionentransport entspricht, gleich der elektrischen Energie zu setzen, und bekommen also:

$$8{,}33 . 10^7 . T . \frac{1}{UC_K + V_1 C_{CN} + V_2 C_{OH}} \left\{ - UC_K \ln \frac{C_K}{C'_K} + V_1 C_{CN} . \ln \frac{C_{CN}}{C'_{CN}} + V_2 C_{OH} . \ln \frac{C_{OH}}{C'_{OH}} \right\} = e . 9{,}654 . 10^{11}$$

oder für $+ 18°$ mit Briggschen Logarithmen und unter Beachtung von Formel (2):

Digitized by Google

$$e = 0{,}0577 \cdot \frac{V_1 C_{CN} + V_2 C_{OH} - UC_K}{V_1 C_{CN} + V_2 C_{OH} + UC_K} \log \frac{c}{c_1}$$

Die Bedingung, die erfüllt werden muss um $e = 0$ zu erhalten ist offenbar:

$$V_1 C_{CN} + V_2 C_{OH} - UC_K = 0;$$

oder:

$$UC_K = V_1 C_{CN} + V_2 C_{OH};$$

oder da nach (1) $C_K = C_{CN} + C_{OH}$:

$$UC_{CN} + UC_{OH} = V_1 C_{CN} + V_2 C_{OH}$$

oder

$$(U - V_1) C_{CN} = (V_2 - U) C_{OH}$$

oder endlich:

$$\frac{C_{CN}}{C_{OH}} = \frac{V_2 - U}{U - V_1}.$$

In dem betrachteten Falle also

$$\frac{C_{CN}}{C_{OH}} = \frac{174 - 65{,}3}{65{,}3 - 56{,}3} = \frac{108{,}7}{9} = 12$$

Wenn man also auf 12 Mol. KCN 1 Mol. KOH nimmt (hierbei wird vorausgesetzt, dass der Dissociationsgrad für KCN und KOH gleich ist), so ensteht keine Potentialdifferenz. Dies Verhältniss wurde deshalb immer innegehalten. Da die Lösung ausserdem 0,1 normal in Besug auf KCl war, so wird eine, wegen der kleinen Unsicherheiten der Rechnung (Annahme von gleichem Dissociationsgrad von KCN und KOH, sowie einiger Unsicherheit betreffend des Werthes von V_2) noch etwa vorhandene Potentialdifferenz noch mehr ausgeglichen und dürfte sicher weniger als 0,0001 Volt betragen. Die winzigen Mengen von $Hg(CN)_2$, die noch zugesetzt wurden (5 bis 25 Äquiv. auf 1,000 Äquiv. KCN) können offenbar gar keinen merklichen Einfluss ausüben.

Man kann die Rechnung abkürzen, indem man davon ausgeht, dass die von den verschiedenen Ionengattungen transportierten Elektrizitätsmengen teils ihren absoluten Geschwindigkeiten, teils ihren Konzentrationen proportional

Digitized by Google

sein müssen, und gelangt so ohne weiteres zu dem Resultat dass die Potentialdifferenz gleich Null sein muss wenn:

$$V_1 C_{CN} + V_2 C_{OH} - U C_K = 0.$$

Ich glaube jedoch die vollständige Rechnung darstellen zu müssen. Wenn zur Kontrolle die generelle Formel von PLANCK[1] auf den vorliegenden Fall verwendet wird, so ergibt sich auch in der Weise dass die Rechnung richtig ist.

Im Allgemeinen hat man es also in der Hand, *wenn z. B. das Anion langsamer wandert als das Kation, durch Zusatz eines Salzes desselben Kations mit einem schneller als das Kation wandernden Anion, die Potentialdifferenz an der Trennungsfläche zwei verschieden konzentrierter Lösungen zu vertilgen.*

Bei den Versuchen in *Schwefelwasserstofflösungen* müssten dagegen die nachstehenden Potentialdifferenzen berechnet werden:

I.				II.
0,1 n *KCl*	+ 0,1 n	Essigsäure	/	0,1 n *KCl*
»	+ 0,08	»	/	»
»	+ 0,04	»	/	»
»	+ 0,02	»	/	»
»	+ 0,01	»	/	»
»	+ 0,005	»	/	»
»	+ 0,001	»	/	»

Dies Berechnung geschieht nach der bekannten, auch experimentell bestätigten Formel von PLANCK[1] die für beliebige Lösungen von Electrolyten gilt, die in zwei einwertige Ionen gespalten werden.

Nach PLANCK ist die Potentialdifferenz, e_2, bei 18° gegeben durch die Formel

$$e_2 = 0{,}0577 \,.\, \log \xi$$

wo ξ bestimmt ist durch die transcendente Gleichung:

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = \frac{\log c_2/c_1 - \log \xi}{\log c_2/c_1 + \log \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1}$$

welche durch successive Approximation gelöst wird. Die übrigen Zeichen der Formel haben in dem vorliegenden Falle

[1] Wied. Ann. 40, 567 (1890).

Digitized by Google

folgende Bedeutung, wenn wir die mit Essigsäure versetzte Lösung mit I bezeichnen und die andere mit II.

$$U_1 = u' c' + u'' c'' \qquad U_2 = u' c'$$
$$V_1 = v' c' + v'' c'' \qquad V_2 = v' c'$$
$$c_1 = c' + c'' \qquad c_2 = c'$$

wo:

u' = die rel. Wanderungsgeschwindigkeit des $K^\cdot$ = 65,3;[1]
v' = » » » Cl' = 65,9;
u'' = » » » $H^\cdot$ = 318 ;
v'' = » » » $OCO.CH'_3$ = 33,7;
c' = Konz. der $K^\cdot$ bezw. Cl'-Ionen in 0,1 n KCl-Lösung = 0,0853 Grammäquiv./Lit.
c'' = » » $H^\cdot$ » $OCOCH'_3$ » » der mit Essigsäure versetzten Lösung. (= 0,0013 für 0,1 n Essigsäure).

Für den ersten Fall:

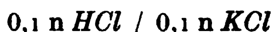
I. II.


0,1 n KCl + 0,1 n Essigsäure / 0,1 n KCl

bekommt man so folgende Werte:

$$U_1 = 5{,}98; \; V_1 = 5{,}66; \; U_2 = 5{,}57; \; V_2 = 5{,}62;$$
$$c_1 = 0{,}0866; \; c_2 = 0{,}0853; \; \log c_2/c_1 = -0{,}0066.$$

Für die Approximation hat man noch folgende Anhaltspunkte. $\varphi_2 - \varphi_1 = e_2$ ist offenbar positiv und also $\log \xi > 0$. Anderseits ist $0{,}5 > \log \xi$, wie sich aus dem Vergleich mit der bekannten Potentialdifferenz[2]


0,1 n HCl / 0,1 n KCl

ergiebt. Für diese ist nämlich $\log \xi$ etwa $= 0{,}5$ und diese Potentialdifferenz muss beträchtlich grösser sein als die hier betrachtete.

---

[1] Die zur Berechnung nötigen Zahlen sind dem Werke von KOHLRAUSCH u. HOLBORN Leitvermögen der Elektrolyten (Leipzig 1898) entnommen (Tab. S. 159, 160, 200).

[2] NERNST u. PAULI; Wied. Ann. 45, 355 (1892).

Digitized by Google

Indem wir

$$\frac{\xi U_2 - U_1}{V_2 - \xi V_1} = a; \frac{\log c_2/c_1 - \log \xi}{\log c_2/c_1 + \log \xi} \cdot \frac{\xi c_2 - c_1}{c_2 - \xi c_1} = b$$

und $a - b = A$

setzen, so soll also der Wert für $\log \xi$ bezw. ξ gefunden werden, für den $A = 0$ ist.

Man erhält so:

$\log \xi$:	0	+0,01	+0,013	+0,0134	+0,0138	+0,015	+0,02	+0,1
A:	+9,3	+0,628	+0,14	+0,085	+0,036	—0,106	—0,521	—1,807

und ermittelt durch graphische Interpolation dass für:

$\log \xi = 0{,}014$ $\quad A = 0$ wird.

Die gesuchte Potentialdifferenz ist also in diesem Falle für

I. II.

0,1 *n KCl* + 0,1 *n Essigsäure* / 0,1 *n KCl*

$$\varphi_2 - \varphi_1 = e_2 = 0{,}0577 \cdot 0{,}014 \text{ Volt} = +0{,}81 \text{ Millivolt.}$$

In gleicher Weise wurden noch die Potentialdifferenzen bei 0,02 und 0,01 *n* Essigsäure berechnet. Die Approximation wurde vesentlich beschleunigt, nachdem man beobachtet hatte, dass b sehr nahe $= 1$ ist, so dass die erste Approximation einfach darin besteht $a = 1$ zu setzen.

So erhielt ich:

I II

0,1 *n KCl* + 0,02 *n Essigsäure* / 0,1 *n KCl*: $\varphi_2 - \varphi_1 = e_2 = 0{,}38$ Mlv.
» +0,01 » / » : $\varphi_2 - \varphi_1 = e_2 = 0{,}27$ »

Mit Hülfe der drei so berechneten Potentialdifferenzen kann man mit durchaus genügender Genauigkeit die Werte von e_2 für die übrigen Kombinationen graphisch interpolieren, wie es die Kurve Fig. 7 zeigt.

Die Resultate sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Digitized by Google

Tab. 3.

I			II	$\varphi_2 - \varphi_1 = e_2$ in Millivolt	Bei der Berechnung der Versuche angebrachte Korrektion
0,1 *n KCl*	+ 0,1 *n Essigsäure*	/	0,1 *n KCl*	+ 0,81	+ 0,4 Millivolt
»	+ 0,08 »	/	»	+ 0,72	+ 0,4 »
»	+ 0,04 »	/	»	+ 0,53	+ 0,3 »
»	+ 0,02 »	/	»	+ 0,38	+ 0,2 »
»	+ 0,01 »	/	»	+ 0,27	+ 0,1 »
»	+ 0,005 »	/	»	+ 0,18	+ 0,1 »
»	+ 0,001 »	/	»	+ 0,05	+ 0,0 »

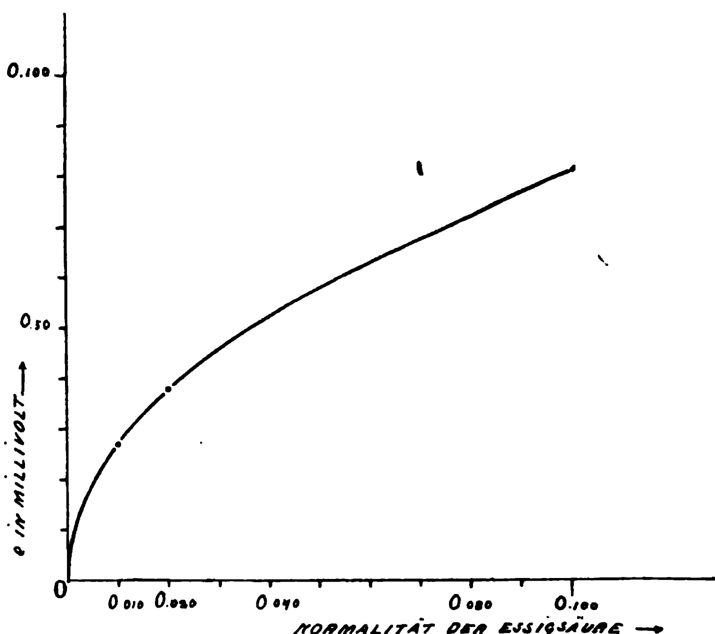


Fig. 7.

Die PLANCK'sche Gleichung gilt nur unter der Voraussetzung dass der Dissoziationsgrad der betreffenden Elektrolyte in den zwei Lösungen derselbe ist. Dies ist bei einem so schwach dissocierten Elektrolyten wie die Essigsäure offenbar gar nicht der Fall, indem sie beim Hineindiffundieren in die Lösung II stärker dissoziert wird. Dadurch müssen die wirklichen Potentialdifferenzen kleiner als die berechneten sein. Da sie anderseits von Null verschieden sein müssen,

Digitized by Google

so habe ich, um keine willkürliche Korrektion einzuführen, nur die Hälfte der berechneten Werte beim Korrigieren der Versuche benutzt, die in der letzten Vertikalreihe der Tab. 3 aufgeführt sind. Die mögliche Fehlergrenze ist somit jedenfalls kleiner als die Korrektion selbst, also im schlechtesten Falle kleiner als 0,4 Millivolt und bei den Lösungen in der Nähe der Nullstelle der Tropfelektrode (0,02 und 0,01 *n* Essigsäure) kleiner als 0,2 Millivolt.

Die EMK der Flüssigkeitskette wirkt im selben Sinne wie die EMK des Konzentrationselementes Quecksilber in Versuchslösung/Decinormalelektrode und soll also von dem *gemessenen* Werte dieser EMK *subtrahirt* werden. Die EMK der Flüssigkeitsketten sind, wie schon gesagt, für + 18° berechnet worden; es wäre ja sehr leicht die Werte für die einzelnen, etwas schwankenden Versuchstemperaturen zu berechnen, aber dies hat wegen der Geringfügigkeit der Korrektion keinen Zweck.

6. Zusammenstellung der Messungen.

A) *Versuche in Cyankaliumlösungen.*

Die Resultate der Messungen in Cyankaliumlösungen sind in Tab. 4 zusammengestellt; in der Tabelle sind nur die Mittelwerte der EMK der Decinormalelektrode bezw. der Tropfelektrode angeführt. In Bezug auf die Anzahl der Einzelbeobachtungen aus denen die Mittelwerte abgeleitet wurden, verweise ich auf Abt. 3. In der fünften vertikalen Reihe sind die Werte der EMK der Decinormalelektrode auf 18° reduziert angeführt. Die Korrektion wegen der Potentialdifferenz zwischen der Lösung der Normalelektrode und der Versuchsflüssigkeit fällt hier weg (vgl. oben S. 30).

Die Lösungen waren alle 0,1 normal in Bezug auf KCl und, in den Versuchen 1 bis 7, 0,01 normal in Bezug auf KCN und demzufolge (vgl. oben S. 33) 0,0008 normal in Bezug auf KOH. Dann wurden wechselnde Mengen $Hg(CN)_2$ (vgl. Tab. 4) zugesetzt, um verschiedene Konzentrationen der Quecksilberionen zu erhalten. In Versuch N:r 8 wurde, um die Quecksilberionenkonzentration genügend verringern zu können und dadurch eine verhältnissmässig hohe *positive*

Digitized by Google

EMK der Tropfelektrode zu erreichen, die Lösung in Bezug auf *KCN* 0,04 normal und demzufolge in Bezug auf *KOH* 0,0032 normal gemacht.

Tab. 4.

Versuche in Cyankaliumlösungen.

N:r des Versuches	Zeit nach Beginn des Versuches	Mittlere Temperatur	EMK der Decinormalelektrode gegen Quecksilber in der betreffenden Lösung in Volt bei der Versuchstemperatur	Dasselbe ber. für 18°	EMK der Tropfelektrode in Millivolt
1. Lösung:					
$0{,}1\,n\,KCl + 0{,}01\,n\,KCN + 0{,}0008\,n\,KOH + 0{,}00625\,n\,Hg(CN)_2$					
	$1^h\,30'$ — 8^h	+ 14,8	0,5108	0,5098	— 25,3
2. Lösung:					
$0{,}1\,n\,KCl + 0{,}01\,n\,KCN + 0{,}0008\,n\,KOH + 0{,}00313\,n\,Hg(CN)_2$					
	$1^h30'$ — $2^h30'$	+ 20,8	0,5310	0,5318	— 12,1
	2 30′ — 4 30′	+ 21,0	0,5315	0,5324	— 11,3
	5 — 5 45′	+ 21,0	0,5320	0,5329	— 9,9
	8 30′ — 9 15′	+ 19,1	0,5320	0,5323	— 7,8
3. Lösung:					
$0{,}1\,n\,KCl + 0{,}01\,n\,KCN + 0{,}0008\,n\,KOH + 0{,}00125\,n\,Hg(CN)_2$					
	2^h — 3^h	+ 18,5	0,5538	0,5540	— 3,9
	3 — 4	+ 18,7	0,5532	0,5534	— 4,0
4. Lösung:					
$0{,}1\,n\,KCl + 0{,}01\,n\,KCN + 0{,}0008\,n\,KOH + 0{,}000625\,n\,Hg(CN)_2$					
	$1^h30'$ — 2^h	+ 15,9	0,5495	0,5489	— 4,35
	5 — 5 30′	+ 17,0	0,5485	0,5482	— 4,82
5. Lösung:					
$0{,}1\,n\,KCl + 0{,}01\,n\,KCN + 0{,}0008\,n\,KOH + 0{,}000250\,n\,Hg(CN)_2$					
	5^h — $5^h45'$	+ 18,4	0,5780	0,5781	+ 0,42
	9 15′ — 10	+ 16,6	0,5745	0,5741	— 0,07
	12 — 13	+ 17,7	0,5683	0,5682	— 0,86
	17 — 18	+ 19,5	0,5620	0,5624	— 2,11
	18 — 19	+ 19,6	0,5620	0,5625	— 2,22
	19 — 20	+ 19,5	0,5550	0,5554	— 3,87

Digitized by Google

N:r des Versuches	Zeit nach Beginn des Versuches	Mittlere Temperatur	EMK der Decinormalelektrode gegen Quecksilber in der betreffenden Lösung in Volt bei der Versuchstemperatur	Dasselbe ber. für 18°	EMK der Tropfelektrode in Millivolt
6. Lösung:					
 $0{,}1\ n\ KCl + 0{,}01\ n\ KCN + 0{,}0008\ n\ KOH + 0{,}000050\ n\ Hg(CN)_2$					
	1^h — 2^h	+ 16,0	0,5764	0,5758	+ 0,95
	2 — 3	+ 16,4	0,5751	0,5746	+ 0,54
	3 — 4	+ 16,8	0,5735	0,5731	+ 0,18
	4 — 5	+ 17,1	0,5730	0,5727	0,00
7. Lösung:					
 $0{,}1\ n\ KCl + 0{,}01\ n\ KCN + 0{,}0008\ n\ KOH + 0{,}00001\ n\ Hg(CN)_2$					
	1^h — 2^h	+ 16,6	0,5805	0,5801	+ 1,72
	2 — 3	+ 16,9	0,5797	0,5794	+ 1,27
	3 — 3 45′	+ 17,1	0,5785	0,5782	+ 0,92
	3 45′ — 4 15′	+ 17,4	0,5770	0,5768	+ 0,66
	4 15′ — 4 45′	+ 17,7	0,5750	0,5749	+ 0,41
	6 — 7	+ 18,3	0,5750	0,5751	+ 0,10
	7 — 7 45′	+ 18,6	0,5745	0,5747	+ 0,01
	7 45′ — 8 30′	+ 18,9	0,5740	0,5743	— 0,19
	8 30′ — 9 15′	+ 18,9	0,5737	0,5740	— 0,30
	9 15′ — 10	+ 18,9	0,5725	0,5728	— 0,37
8. Lösung:					
 $0{,}1\ n\ KCl + 0{,}04\ n\ KCN + 0{,}0032\ n\ KOH + 0{,}000250\ n\ Hg(CN)_2$					
	19^h — 20^h	+ 19,0	0,6170	0,6173	+ 7,9
	20 — 21	+ 19,3	0,6168	0,6172	+ 7,0

Der Nullpunkt wird in den Versuchen N:ris 5, 6, 7 passiert bezw. erreicht.

Die Resultate der Versuche N:ris 2—8 sind in Fig. 8 graphisch wiedergegeben. Die EMK des Quecksilbers in der Versuchsflüssigkeit gegen die Decinormalelektrode bei 18° sind als Abscissen, die zugehörigen Werte der EMK der Tropfelektrode als Ordinaten eingetragen. Ein Blick auf Fig. 8 lehrt dass die EMK der Tropfelektrode in der Nähe der Nullstelle sehr annähernd eine geradlinige Funktion der EMK gegen der Decinormalelektrode ist, dass aber ziemlich bedeutende Schwankungen der einzelnen Werte vorkommen. Dies dürfte teils darauf beruhen, dass für die EMK der Tropf-

Digitized by Google

elektrode keine Temperaturkorrektion angebracht worden ist, teils darauf, dass die Cyankaliumlösungen etwas veränderlich waren, wie schon hervorgehoben und teils darauf dass bei der

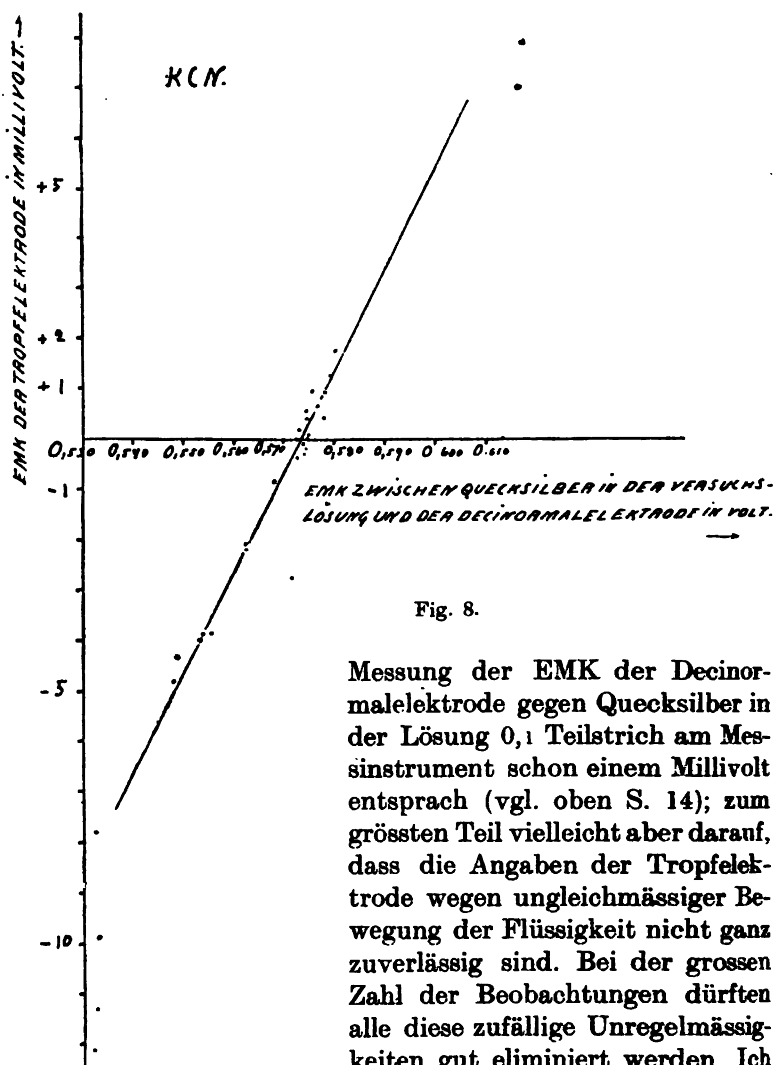


Fig. 8.

Messung der EMK der Decinormalelektrode gegen Quecksilber in der Lösung 0,1 Teilstrich am Messinstrument schon einem Millivolt entsprach (vgl. oben S. 14); zum grössten Teil vielleicht aber darauf, dass die Angaben der Tropfelektrode wegen ungleichmässiger Bewegung der Flüssigkeit nicht ganz zuverlässig sind. Bei der grossen Zahl der Beobachtungen dürften alle diese zufällige Unregelmässigkeiten gut eliminiert werden. Ich habe daher mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate die Abhängigkeit der EMK der Tropfelektrode von der EMK der Decinormalelektrode berechnet, und dabei zur Rechnung die Werte herangezogen, wo sich die letztere EMK zwischen den Grenzen:

Digitized by Google

0,5534 (Vers. 3) bis 0,5801 Volt (Vers. 7) bei 18° bewegt und dabei angenommen, dass innerhalb dieser Grenzen die Abhängigkeit durch eine lineare Funktion ausgedrückt werden kann. Ich fand so, wenn:

D = EMK der Tropfelektrode in Millivolt;

N = EMK des Quecksilbers in der Versuchslösung gegen die Decinormalelektrode in Hundertstel Volt dass:

$D = -115{,}79 + 2{,}0190\,N.$

Der Wert von N, für den $D = 0$ wird, ergiebt sich hieraus zu:

$N = \frac{115{,}79}{2{,}0190} = 57{,}357$ Hundertstel Volts.

Es wäre also hiernach die EMK:

0,1 *n KCl* mit Hg_2Cl_2 gesättigt / *Hg* = — *0,57353 Volt* bei 18°

wobei das Minuszeichen angiebt, dass die Lösung negativ und das Metall positiv geladen sei.

Eine gerade Linie, die die gefundene Funktion darstellt, ist in Fig. 8 eingetragen. In der Nähe der Nullstelle giebt sie die Beobachtungen gut wieder.

B) *Versuche in Schwefelwasserstofflösungen.*

Die Resultate der Messungen in Schwefelwasserstofflösungen sind in Tab. 5 zusammengestellt; in der Tabelle sind nur die Mittelwerte der EMK der Decinormalelektrode bezw. der Tropfelektrode angeführt. Betreffend der Anzahl der Einzelbeobachtungen, aus denen die Mittelwerte abgeleitet worden, verweise ich auf Abt. 3. Die in der fünften vertikalen Reihe angeführten Werte der EMK der Decinormalelektrode sind auf 18° reduziert und ausserdem wegen der Potentialdifferenz zwischen der Lösung der Normalelektrode und der Versuchsflüssigkeit korrigiert (vgl. oben S. 36) worden.

Tab. 5.

Versuche in Schwefelwasserstofflösungen.

Eine 0,1 *n KCl*-Lösung wurde mit etwas Kalomel und wechselnden Mengen Essigsäure versetzt und ins Versuchsgefäss gebracht, wonach ein ununterbrochener Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. In der Tabelle ist nur die Normalität der Essigsäure angeführt.

Digitized by Google

N:r des Versuches	Normalität der Essigsäure.	Zeit nach Beginn des Versuches	Mittlere Temperatur	EMK der Decinormalelektrode gegen Quecksilber in der betreffenden Lösung in Volt bei der Versuchstemperatur	Dasselbe ber. für 18° und wegen der Potentialdifferenz an der Trennungsfläche der zwei Lösungen korrigiert	EMK der Tropfelektrode in Millivolt
1	0,1	1h— 3h	+ 15,6	0,5489	0,5495	— 14,0
2	»	2 — 4	+ 16,6	0,5540	0,5542	— 7,4
3	0,08	2 — 7 30′	+ 16,4	0,5546	0,5548	— 5,6
4	0,04	15 — 16 30′	+ 15,3	0,5620	0,5628	— 3,65
5 a	0,02	5 — 7	+ 17,7	0,5720	0,5721	— 1,61
5 b	»	2 — 4	+ 16,7	0,5735	0,5738	+ 0,86
6	0,01	2 — 5	+ 15,0	0,5798	0,5809	+ 3,69
7	0,005	5 — 7	+ 18,2	0,5930	0,5928	+ 6,8
8	0,001	2 — 6	+ 17,7	0,6092	0,6093	+ 10,3

Die Resultate der Versuche sind in Fig. 9 graphisch wiedergegeben, worin wie in Fig. 8 die EMK des Quecksilbers in der Versuchsflüssigkeit gegen die Decinormalelektrode bei 18° als Abscissen und die zugehörigen Werte der EMK der Tropfelektrode als Ordinaten eingetragen sind. Auch hier ist die EMK der Tropfelektrode in der Nähe der Nullstelle sehr annähernd eine geradlinige Funktion der EMK der Decinormalelektrode, und die vorkommenden Schwankungen erklären sich in derselben Weise wie bei den Cyankaliumlösungen, mit dem Unterschied (vgl. oben S. 25) dass die Fehlerquelle, die von den noch in der Lösung vorhandenen Spuren von Sauerstoff herrührt, eliminiert sein sollte. Auch hier kommt indes einmal eine zeitliche Änderung der gemessenen elektromotorischen Kräfte vor (Versuch 5*a* und 5*b*) und die Versuche 1 und 2, wobei die Lösung dieselbe war, zeigen eine etwas verschiedene EMK der Decinormalelektrode und eine damit parallel verlaufende Verschiedenheit der EMK der Tropfelektrode. Die Erklärung kann sein, dass das Gleichgewicht z. B. wegen Uebersättigung von Schwefelquecksilber nicht völlig hergestellt war. Da aber die Änderung der EMK der Normalelektrode der Änderung der EMK der Tropfelektrode parallel ging, so entstehen hier ebensowenig wie bei den Cyankaliumlösungen keine berechtigte Bedenken gegen die Anwendbarkeit dieser Versuche.

In der gleichen Weise wie bei den Cyankaliumlösungen habe ich mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate die Abhängigkeit der EMK der Tropfelektrode von der EMK der Decinormalelektrode berechnet, und dabei zur Rechnung die

Digitized by Google

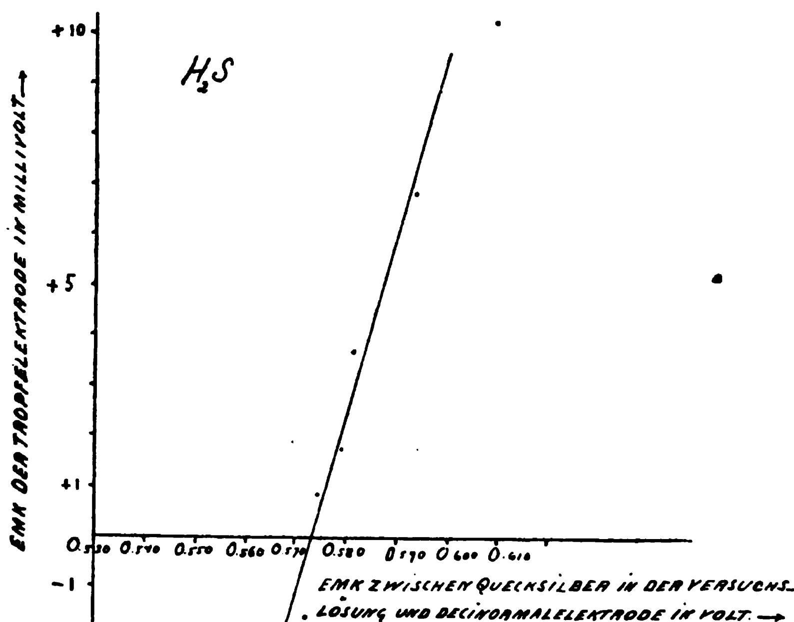


Fig. 9.

Werte herangezogen, wo bei sich die letztere EMK zwischen den Grenzen:

0,5542 und 0,5928 Volt (Versuche 2 bis 7) bewegt und dabei angenommen dass innerhalb dieser Grenzen die Abhängigkeit durch eine lineare Funktion ausgedrückt werden kann. Ich fand so, mit denselben Bezeichnungen wie oben S. 41.

$$D = -204{,}89 + 3{,}576\,N$$

Der Wert von N, für den $D = 0$ wird, ergiebt sich hieraus zu:

$$N = \frac{204{,}89}{3{,}576} = 57{,}296 \text{ Hundertstel Volts.}$$

Digitized by Google

Es wäre also hiernach die EMK

$0{,}1\ n\ KCl$ mit Hg_2Cl_2 gesättigt / $Hg = -0{,}57296$ *Volt* bei 18°.

Eine gerade Linie, die die gefundene Funktion darstellt, ist in Fig. 8 eingetragen und sie giebt die Beobachtungen innerhalb der genannten Grenzen gut wieder.

Der Winkel (α) unter dem diese Linie die Abscissenaxe schneidet ist etwas verschieden von dem Winkel, den die entsprechende Linie für die Cyankaliumlösungen mit der Abscissenaxe bildet, indem in Cyankaliumlösungen tg $\alpha = 2{,}019$;
» Schwefelwasserstoff tg $\alpha = 3{,}576$.

Dies beruht darauf dass zu den Versuchen in Cyankalium- und in Schwefelwasserstofflösungen zwei verschiedene Tropfelektroden verwendet wurden, deren Effektivität etwas verschieden war. Dagegen wurde selbstverständlich bei allen Versuchen in Cyankaliumlösungen nur die erste Tropfelektrode benutzt und ebenso bei allen Versuchen in Schwefelwasserstofflösungen nur die zweite Tropfelektrode.

Die zwei Versuchsreihen haben also für die EMK der Decinormalelektrode folgende Werte ergeben:

Versuchsreihe in Cyankaliumlösungen : 0,57353 Volt.
» » Schwefelwasserstoff » 0,57296 »

Das Mittel beider Reihen giebt für *die elektromotorische Kraft der Decinormalelektrode:*

$0{,}1\ n\ KCl$ mit Hg_2Cl_2 gesättigt / $Hg = -$ **0,5782** *Volt*
$\pm\ 0{,}0003$ Volt bei 18°

wobei das Minuszeichen angiebt dass die Lösung negativ und das Metall positiv geladen ist.[1]

Die mögliche Fehlergrenze würde also nicht $\pm\ 0{,}0003$ Volt überschreiten. Wegen der zahlreicheren Beobachtungen in Cyankaliumlösungen und weil bei denselben die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten eliminiert war, sollte eigentlich dem Ergebniss mit diesen Lösungen grösseres Gewicht zuerteilt werden. Anderseits waren die Lösungen bei

[1] Die Korrektion dieses Wertes wegen der von der Gravitation herrühren den EMK — vgl. DES COUDRES, Wied. Ann. 46,292 (1892) — würde etwa 0,00002 Volt betragen und beinflusst nicht die vierte Decimale des oben angegebenen Mittelwertes.

Digitized by Google

den Versuchen in Schwefelwasserstoff beständiger und es erscheint zur Zeit nicht sicher begründet den beiden Versuchsreihen verschiedenes Gewicht beizulegen, weshalb ich mich damit begnügt habe, einfach den Mittelwert zu berechnen.

In meiner früheren, kurzen Mitteilung[1] habe ich die folgende Werte angegeben:

nach Versuchen in Cyankaliumlösungen—0,574 Volt
» » » Schwefelwasserstoff —0,570 »
und als Mittel :—0,572 » ±0,005 Volt

indem ich bemerkt habe, dass die damals noch fehlenden Korrektionen für die Potentialdifferenzen zwischen der Flüssigkeiten sowie wegen der Temperatur wahrscheinlich den Bereich von ± 0,005 Volt nicht überschreiten würden. Diese Hoffnung ist also erfüllt worden, indem der jetzt mitgeteilte Wert nur um 0,0012 Volt von dem früheren abweicht. Diese Änderung sowie die jetzt zum Vorschein gekommene vorzügliche Übereinstimmung der zwei Versuchsreihen ist hervorgegangen aus den Korrektionen wegen der Temperatur und wegen der Potentialdifferenzen zwischen der Flüssigkeiten (bei H_2S-Lösungen), vor allem aber aus der möglichst gewissenhaften Berücksichtigung zahlreicherer Versuche und der sorgfältigeren, rechnerischen Behandlung des Materials. Bei der früheren Mitteilung wurde der Nullpunkt nur durch graphisches Interpolieren ermittelt, was bei den nicht unerheblichen Schwankungen der *einzelnen* Versuche etwas unsicher wird.

7. Einige Gründe, die für die Zuverlässigkeit der erhaltenen Resultate sprechen.

Für die Richtigkeit des gewonnenen Wertes für die in Frage kommende fundamentale Konstante sprechen besonders folgende Gründe.

1. Die Methode ist von den Fehlern frei, die ganz gewiss der älteren Tropfelektrodenmethode, die auf die Annahme begründet ist, dass beim tropfenden Quecksilber *immer* $p = P$ ist,[2] sowie der Kapillarelektrometermethode[3] anhaften; bei

[1] Zeitschr. f. Elektroch. 9,754 (1903).

[2] OSTWALD, Zeitschr. f. physik. Chemie 1,583 (1887); PASCHEN, Wied. Ann. 41,42 (1890).

[3] ROTHMUND, Zeitschr. f. physik Chemie 15,1 (1894); G. MEYER, Wied. Ann. 56,680 (1895).

Digitized by Google

der letzteren macht man die Annahme, dass wenn das Quecksilber das Maximum der Oberflächenspannung erreicht hat, auch $p = P$ ist. Beide Annahmen sind aber erfahrungsgemäss im Allgemeinen nicht erfüllt. Die von mir verwendete Methode schien bis vor kurzem überhaupt von Einwänden frei zu sein.[1]

2. Die vorzügliche Übereinstimmung der zwei Versuchsreihen mit *KCN*- und H_2S-Lösungen spricht auch für die Richtigkeit der Resultate.

3. Hierbei ist es besonders auffallend, dass eben in diesen Lösungen die ältere Tropfelektrodenmethode sowie die Kapillarelektrometermethode zu Resultaten führen, wonach nicht nur die in solchen Lösungen erhaltenen Resultate untereinander abweichen, sondern auch ganz beträchtlich verschieden sind[2] von den Resultaten in solchen Elektrolyten, z. B. KCl und anderen Chloriden, Schwefelsäure und Sulfaten, welche, wenn auch streng genommen ziemlich willkürlich, bisher als »normale» betrachtet worden sind. Trotzdem geben diese zwei Arten von Lösungen nach der von mir benutzten Methode völlig übereinstimmende Resultate.

Der von mir gefundene Wert der EMK weicht übrigens nicht viel ab von dem Wert: — 0,613 Volt, der nach den von OSTWALD angewiesenen, von den so eben citierten Autoren benutzten Methoden für die Decinormalelektrode gewöhnlich angegeben wird. Dieser Wert ist wohl sicher, wegen der Assymmetrie der Elektrokapillarkurve, wenigstens mit einem *kleinen* Fehler behaftet.

Indes sind in der letzten Jahren von anderen Beobachtern, zum Theil nach anderen Methoden, Resultate gewonnen, die von den meinigen mehr oder weniger abweichen und ausserdem ist auch die Möglichkeit betont worden, dass die von mir benutzte Methode nicht einwandsfrei sei. Ich werde deshalb demnächst die diesbezüglichen Arbeiten diskutieren.

8. Amelung's Versuche.

AMELUNG hat, wie schon oben S. 4 erwähnt, auch den Umkehrpunkt der Tropfelektrode in Cyankaliumlösungen auf-

[1] Auf die Arbeit von KRÜGER, Nachr. d. Ges. d. Wiss Göttingen 1904, komme ich später zurück.
[2] Vgl. ROTHMUND, a. a. O.; G. MEYER, a. a. O.

Digitized by Google

gesucht um dadurch das absolute Potential der Kalomelelektrode zu bestimmen.[1]

Er beschreibt seine Versuchsanordnung mit folgenden Worten (a. a. O. S. 37): »In einem Becherglase, welches mit gesättigter Cyankaliumlösung gefüllt war, befand sich die Tropfelektrode und eine ruhende Quecksilberelektrode. Es wurde nun die Lösung stufenweise verdünnt und die Potentialdifferenz Tropfelektrode-Quecksilber, welche der vorhandenen *KCN*-Konzentration entsprach, gemessen; das Potential des Quecksilbers wurde noch mit einer Kalomelelektrode verglichen und nach je zwei Messungen das Quecksilber erneuert.»

In seinem ersten Versuch fand AMELUNG den Umkehrpunkt bei 0,655, in dem zweiten bei 0,666, in Mittel also bei 0,66 Volt (a. a. O. S. 38). Das absolute Potential der Kalomelelektrode sollte nach diesen zwei Versuchen = — 0,66 Volt sein und das der Decinormalelektrode demnach etwa = — 0,72 Volt.

Gegen die Versuche AMELUNGS können aus vier Gründen Bedenken erhoben werden.

1. Er scheint nur eine einzige Messung bei jeder Konzentration in den zwei Versuchen gemacht zu haben und demnach dürften eventuelle zeitliche Änderungen ihm entgangen sein.

2. Es wurde kein Quecksilbersalz zur Cyankaliumlösung gefügt und also war die Quecksilberionenkonzentration unbestimmt und stark veränderlich, indem sie von der fortschreitenden Auflösung des Quecksilbers durch den Luftsauerstoff abhing; die Versuche wurden nämlich

3. bei Luftzutritt ausgeführt.[2]

4. Es wurde nur ein einziger Quecksilberstrahl benutzt.

Nach alledem, was oben bezüglich dieser vier Punkte gesagt worden ist, muss man offenbar gegen die Resultate AMELUNGS Bedenken hegen.

Um aber direkt zu zeigen, wie unsicher die Versuche werden, wenn man ein oder mehrere der genannten Vor-

[1] »Methode zur Bestimmung der Potentialdifferenz: Metall-Elektrolyt», Diss. Göttingen 1902, S. 37—40.

[2] In seinen Versuchen, den Umkehrpunkt durch elektrolytische Ausfällung des Quecksilbers zu erreichen, suchte dagegen AMELUNG die Luft auszuschliessen. Ich komme später darauf zurück.

Digitized by Google

sichtsmassregeln unterlässt, will ich aus meinen orientierenden Versuchen einen erwähnen.

Bei diesem Versuche wurde eine gewöhnliche Tropfelektrode mit einem einzigen Strahl verwendet und bei Luftzutritt gearbeitet. Die Zusammensetzung der Lösung war:



$$3\,n\,KCN + 0{,}24\,n\,KOH + 0{,}06\,n\,Hg(CN)_2;$$

also war hier doch Quecksilbersalz von Anfang an zugesetzt. Trotzdem gab der Versuch folgendes merkwürdiges Resultat.

Zeit nach Beginn	EMK der unteren Quecksilbermasse gegen die Decinormalelektrode in Volt[1]	EMK der Tropfelektrode in Millivolt
10′	——	— 20,0
20′	0,81	— 2,2
30′	0,81	— 0,8
40′	0,82	+ 0,4
55′	0,81	+ 0,7
1ʰ10′	0,82	+ 1,2
1 25′	0,81	+ 1,0
1 40′	0,81	——
2 10′	0,81	+ 0,9
3 10′	0,81	+ 1,1

Hätte man sich hier mit den ersten Beobachtungen begnügt, so würde man haben annehmen müssen, dass die EMK der Tropfelektrode in einer Lösung, in der Quecksilber gegen die Decinormalelektrode 0,81 Volt zeigt, noch negativ war und dass also die EMK der Decinormalelektrode einen höheren, negativen Wert als — 0,81 Volt besitze.

Ausserdem geht die Änderung der EMK der Tropfelektrode — und dies wurde bei zahlreichen ähnlichen Versuchen immer gefunden — merkwürdiger weise in der Richtung als ob die Quecksilberionenkonzentration mit der Zeit abnehme. Bei den in Abt. 3 und 6 geschilderten, definitiven Versuchen, wo der Sauerstoff sehr weitgehend entfernt war und wo ausserdem die Lösung durch den Wasserstoffblasen, sowie durch die 120 Quecksilberstrahlen sehr energisch durchgerührt wurde,

[1] Bei der Messung wurde das Tropfen abgestellt.

Digitized by Google

gingen dagegen die dort sehr kleinen zeitlichen Änderungen immer in der Richtung, als ob die Quecksilberionenkonzentration mit der Zeit etwas zunehme, wie zu erwarten war. Den erwähnten, auffallenden Befund bei den weniger sorgfältigen, orientierenden Versuchen kann man vielleicht erklären, wenn man annimmt, dass die Lösung des Quecksilbers mit Hilfe des in der Lösung absorbierten Sauerstoffs hauptsächlich an der unteren, ruhenden Quecksilberoberfläche stattfindet, während die Tropfen nicht Zeit haben sich in Gleichgewicht mit der sauerstoffhaltigen Lösung zu setzen. Letztere Annahme erscheint deshalb plausibel, weil die Auflösung eines Metalls ein langsamer Vorgang ist. Unter solchen Umständen kann man also annehmen, dass, bei relativ reichlichem Sauerstoffgehalt der Lösung, das untere Quecksilber mit einer mehr konzentrierten Lösung von Quecksilber bedeckt ist, wodurch die EMK der Tropfelektrode überkompensiert wird.

Es mag diese Erklärung richtig sein oder nicht, offenbar ist, dass bei Nichtbeachtung der genannten Vorsichtsmassnahmen ganz unsichere Resultate erhalten werden.

Das Wert von AMELUNG weicht eben in der Richtung von dem meinigen ab, wie man es nach dem jetzt zitierten Versuch erwarten sollte. Da AMELUNG, wie schon hervorgehoben, auch kein Quecksilbersalz zur Lösung gefügt hat, so werden die Ergebnisse seiner Versuche noch unsicherer. Dies kann vielleicht dadurch zum Teil kompensiert gewesen sein, dass AMELUNG eine Zeit lang mit den Ablesungen wartete (worüber er nichts ausspricht), denn sonst dürften noch grössere Abweichungen von dem von mir gefundenen Werte gefunden worden sein.

AMELUNG dehnte seine Versuche über ein bedeutend grösseres Spannungsintervall aus als ich, und fand dabei hinter dem Nullpunkt einen sehr auffallenden Gang der Kurve, die die Abhängigkeit der EMK der Tropfelektrode von der EMK gegen die Normalelektrode angiebt. Er giebt eine Erklärung hierfür (a. a. O.) die richtig sein mag; es ist wohl aber auch möglich dass beim Innehalten nötiger Vorsichtsmaassnahmen die Unregelmässigkeiten der Kurve wegfallen.

Ich glaube also, dass die Abweichung des AMELUNG'schen Wertes von dem meinigen dadurch erklärt wird, dass AMELUNG nicht die oben erwähnten Vorsichtsmaassregeln innegehalten hat.

Digitized by Google

9. Billitzer's Versuche.

In den letzten Jahren hat BILLITZER in mehreren Abhandlungen seine Versuche zur Bestimmung des absoluten Potentials der Kalomelelektrode beschrieben, welche mit Hülfe einer grossen Anzahl neuer Methoden ausgeführt worden sind. Als Resultat seiner ersten Versuche giebt BILLITZER an,[1] dass die EMK der Normalelektrode 0,1 *n* KCl mit Hg_2Cl_2 gesättigt / Hg = + 0,125 Volt sei, ein Wert, der nicht nur von dem Resultate der älteren Tropfelektroden- und Kapillarelektrometermethoden, sondern auch von dem Ergebnisse meiner Versuche sehr beträchtlich abweicht, indem die EMK nach BILLITZER sogar ein anderes Vorzeichen haben sollte.

Hierbei ist zuerst zu beachten, dass die Genauigkeit der Beobachtungen BILLITZER's in keiner Weise erlauben, die gesuchte EMK mit 3 Dezimalen anzugeben; vielmehr schreibt BILLITZER selbst später[2], dass der Umkehrpunkt »nach den drei verschiedenen Methoden übereinstimmend bei *c:a — 0,4 Volt* (bezogen auf H = 0,0) gefunden» werde. Es ist hier wie bei den später noch versuchten drei bis vier Methoden,[3] also nur von einer Genauigkeit auf c:a 0,1 Volt die Rede und grösseren Anspruch auf Genauigkeit kann man keinesfalls diesen Beobachtungen zuerkennen. Wenn es nun sehr auffallend ist, dass keine von den vielen Methoden eine grössere Schärfe der Bestimmung als auf c:a 0,1 Volt erlaubt, so ist es anderseits auch sehr auffallend, dass die vielen Methoden zu etwa gleichen Resultaten führen.

Im Laufe der Zeit sind indes die Resultate BILLITZER's von mehreren Forschern in sorgfältiger Weise nachgeprüft worden, und zwar mit dem Ergebniss, dass BILLITZER's Resultate in sämtlichen untersuchten Fällen nicht bestätigt werden konnten. Ich werde in der Folge dies bei der Besprechung von BILLITZER's verschiedenen Methoden ausführlicher darlegen und dabei auch die Bedenken erwähnen, die

[1] Zeitschr. f. Elektroch. 8,638 (1902).
[2] DRUDES Ann. 11,935 (1903).
[3] Siehe z. B. Zeitschr. f. physik. Chemie 48,548 (1904).

Digitized by Google

sich gegen die noch nicht nachgeprüften Methoden von BILLITZER erheben.

BILLITZER's *erste Methode.*[1] Diese besteht darin, feine Metalldrähte an ihrem einen Ende zu kleinen Kugeln zu verschmelzen und zwischen zwei Elektroden in einer Flüssigkeit aufzuhängen. Wird an den zwei Elektroden eine Spannung angelegt (10 bis 220 Volt), so wird der aufgehängte Draht, wenn er geladen ist, in der einen oder anderen Richtung von seiner Ruhelage abweichen — wenn der Draht keine Ladung hat, also die Potentialdifferenz gegen die Flüssigkeit gleich Null ist, so bleibt er in Ruhe. Ist eine solche Null-Lösung gefunden, so wird die EMK zwischen einer eingehängten Hilfselektrode von demselben Metall wie der Draht und einer Decinormalelektrode gemessen und damit ist die absolute EMK der letzteren bestimmt. Praktisch ist es, die EMK bei kleinen negativen und positiven Abweichungen zu messen und dann die EMK für Abweichung = 0 zu interpolieren.

Die ersten Messungen wurden mit Platin in verschiedenen Lösungsmitteln gemacht und BILLITZER betrachtet das Platin als eine Gaselektrode, d. h. es sollte in der Lösung gelöstes Gas, z. B. Sauerstoff, absorbiert werden. Da man nun weiss, welche ausserordentliche Sorgfalt erforderlich ist, um mit Gaselektroden konstante Resultate zu erhalten, so ist es wohl sehr kühn anzunehmen, dass die kleine blanke Kugel und die grosse, platinierte Hilfselektrode, die zur Messung diente, dasselbe Potential annehmen — da ausserdem in keiner Weise hierfür gesorgt war! Genaue Messungen waren offenbar von vornherein völlig ausgeschlossen.

Ausser Platin benutzte BILLITZER Silber und Quecksilber (letzteres in der Form eines amalgamierten Platindrahtes), wobei bessere Aussicht auf genaue Messungen vorhanden war, weil durch Regelung der Metallionenkonzentration in der Lösung der Nullpunkt erreicht werden konnte. Über die Versuche mit Quecksilber schreibt aber der Verf.: »eine einzige Versuchsreihe ist mir in diesem Falle einwandsfrei gelungen«. Mit Silber wurde durch alleinige Verdünnung der Silbernitratlösung der Umkehrpunkt nicht errecht, wohl aber durch Zusatz von Ammoniak. Das numerische Resultat wird indes nicht angegeben!

GOODWIN und SOSMAN haben die erste Methode von

[1] DRUDES Ann. 11,902—913 (1903).

Digitized by Google

BILLITZER in sehr sorgfältiger Weise geprüft.[1] Sie stossen dabei allerdings auf eine Schwierigkeit, der man bei der Prüfung sämtlicher Arbeiten BILLITZER's begegnet und die sie mit folgenden Worten charakterisieren (a. a. O. S 129): »As the exact conditions under which the experiments were carried out, particularly as regards the concentration of the solutions used, are stated very vaguely by the author it was difficult or impossible to know just what the exact conditions were. We have attempted however to reproduce them as nearly as possible».

Die Verf. haben BILLITZER's sämtliche Versuche nachgeprüft, zuerst mit Platin. In *Alkohol-Wasser-Gemischen*, die in etwas weiterem Umfange untersucht wurden, als BILLITZER es getan hatte, konnte, in schroffem Widerspruch zu BILLITZER's Angaben, *überhaupt keine Umkehr beobachtet werden*, sondern nur negative Ausschläge, d. h. der Platindraht bewegte sich nach der Anode und war also negativ geladen. Die Verf. erhielten ausserdem, je nach dem sie eine platinierte oder blanke Hilfselektrode verwendeten, verschiedene Werte der EMK (bis auf 0,08 Volt schwankend), was ja eben, wie ich oben hervorgehoben habe, zu erwarten war. BILLITZER will dagegen in etwa 75 % igem Alkohol bei etwa + 0,15 Volt den Umkehrpunkt gefunden haben.

Ebensowenig wurde in Lösungen von *Wasserstoffsuperoxyd* (0,001 bis 0,2 %) eine Umkehr beobachtet, indem die Ausschläge wiederum stets negativ waren. BILLITZER hat die Konzentration seiner Wasserstoffsuperoxydlösungen nicht angegeben; wie GOODWIN und SOSMAN bemerken, muss sie sich aber etwa innerhalb derselben Grenzen bewegt haben, weil die EMK gegen die Normalelektrode ungefähr dieselbe war. B. giebt nur an, dass minimale Zusätze von H_2O_2 genügen; viel mehr als 0,2 % könnte nicht zugesetzt werden, weil dann, nach GOODWIN und SOSMAN, das Superoxyd durch das Platin zersetzt wird, was heftige Störungen veranlasst. BILLITZER giebt wieder an, zwischen 0,1 und 0,15 Volt die Umkehr beobachtet zu haben.

In *Formaldehydlösung* beobachteten GOODWIN und SOSMAN, ausser den gewöhnlichen negativen Ausschlägen, auch

[1] Physical Review, 21,129 (1905). Diese wichtige Arbeit ist in keiner europäischen Zeitschrift veröffentlicht, sondern nur kurz referiert worden, weshalb ich genötigt bin über dieselbe ziemlich ausfürhlich zu berichten

Digitized by Google

schwach positive Ausschläge bei höheren Konzentrationen, so dass eine Umkehr zwischen 10 und 36 % Formaldehyd beobachtet wurde; die EMK gegen die Decinormalelektrode war aber etwa 0,0 Volt statt, wie gewöhnlich, + 0,125 Volt bei BILLITZER.

Endlich suchten die Verf. in gemischter Lösung von *Ferro-* und *Ferri-salz* den Umkehrpunkt zu finden, erhielten aber nur negative Ausschläge. BILLITZER hat wie gewöhnlich »etwa bei + 0,12 Volt» eine Umkehr beobachtet. Hier war es auch nicht möglich, die von B. angegebenen EMK gegen die Normalelektrode herzustellen.

Mit *Quecksilber* (amalgamiertem Platin) in Merkuronitrat wurde von GOODWIN und SOSMAN eine Umkehr beobachtet, aber »between + 0,36 and + 0,39 Volt», also im Widerspruch zu BILLITZER (zwischen — 0,08 und 0,2 Volt) in dem »einzigen, einwandsfreien Versuch».

Mit *Silber* in Silbersalzlösung konnten GOODWIN und SOSMAN nur negative Ausschläge beobachten, auch wenn die EMK gegen die Decinormalelektrode durch Zusatz von *KCN* zwischen + 0,27 und — 0,30 Volt variiert wurde. Die Verf. bemerken mit Recht, dass man in Silbernitratlösungen ohne Zusatz von *KCN*, wenn die Methode zuverlässig wäre, doch positive Ausschläge hätte erwarten müssen. Das hat wiederum BILLITZER gefunden.

Die Verf. ziehen aus seinen Versuchen folgende Schlüsse (a. a. O. S. 140):

»*First.* The phenomenon in question, *i. e.* of the reversal in deflection of the suspended wire does not appear to be general but occurs only in exceptional cases. The general phenomenon would seem to be a motion of the suspended metal towards the *anode.*

Second. The reversal phenomenon does not appear to stand in any definite relation to the potential between the auxiliary electrode and the solution, the characteristic reversal potential of + 0,125 volt (platinum *vs.* 0,1 normal calomel electrode) found by BILLITZER being in no case observed.

These two experimental facts seem to us to be reasonably well established by our experiments. We do not attempt to offer an explanation for the remarkably concordant results of BILLITZER leading to entirely contrary conclusions. It is possible that some essential condition was

Digitized by Google

observed in his work not sufficiently stated in his article to enable us to duplicate his experiments. If so we trust that it will be more clearly pointed out.»

Die Verf. äussern sich schliesslich (S. 143 ff.) dahin, das der Hauptfaktor bei den nach BILLITZER's erster Methode ausgeführten Versuchen das *Haften von Gasblasen* (Luft, Sauerstoff, Wasserstoff) an dem Metalldraht ist; solche Gasblasen werden in wässrigen Lösungen nach der Anode geführt, wie QUINCKE schon 1861 beobachtet hat. Solche Gasblasen können aus Luft stammen, die haften geblieben ist, wenn der Draht in die Lösung getaucht wird; sie können auch, weil der Draht als Mittelleiter wirken kann, durch Elektrolyse entstanden sein. Sie brauchen nicht so gross zu sein, dass sie sichtbar werden. Gestützt wird diese Auffassung dadurch, dass sobald die Gasblasen sichtbar waren, die Abweichung *immer* negativ war, sowie dadurch, dass in *Terpentin positive* Ausschläge erhalten wurden. Die Gasblasen gehen nämlich nach QUINCKE in Terpentin nach der Kathode. Zum Schluss sagen die Verf. (S. 144):

»The present investigation was undertaken in order to obtain a confirmation of BILLITZER's results on absolute potentials by the method of deflections of a minute metallic electrode suspended in various solutions under the infiuence of an electric current. The results obtained have failed completely to confirm the measurements obtained by him and we are forced to the conclusion that the method proposed is not to be relied upon for the purpose for which it was developed.»[1]

[1] BILLITZER hat neulich — Zeitschr. f. Elektroch. 12,281 (1906) — gegen GOODWIN und SOSMAN polemisiert, oder richtiger: gegen ein Ref. über die Arbeit von G. und S. in derselben Zeitschr. 12,192 (1906), denn BILLITZER hat nicht von dem Original der Herren G. und S. Kenntniss genommen. Demzufolge enthält die Antwort B:s viel unberechtigte Behauptungen und ich werde nicht näher darauf eingehen. Nur auf eine Sache muss ich aufmerksam machen. B. will es wahrscheinlich machen, dass G. und S. dickere Drähte als er selbst angewendet haben, wodurch der Mittelleitereffekt stärker werden würde und schreibt: »über die Dicke der Drähte finde ich in der mir vorliegenden Mitteilung keine Angabe; dass die Herren Kügelchen an die Drähte geschmolzen, weist darauf hin, dass sie zu dick waren (ich habe nach wenigen Vorversuchen nur die allerfeinsten Drähte verwendet *ohne sie irgendwie zu verdicken*)». In seiner Abhandlung in Drud. Ann. 11,903 (1903) beschreibt dagegen B. seine Anordnung folgendermassen: »*Feine Metalldrähte* (0,01—0,05 mm. Dicke) *wurden an ihrem einen Ende zu kleinen Kugeln verschmolzen*». Solche kräftige Widersprüche sind in B:s Arbeiten nicht selten! Übrigens verwendeten G. u. S. (a. a. O. S. 132) Platindraht von 0,025 mm. Dicke, was ja etwa dem Mittel der BILLITZER'schen Angaben entspricht. Die Kugel am Ende war

Digitized by Google

In schroffem Gegensatz zu BILLITZER's Versuchen stehen auch CHRISTIANSENS Beobachtungen über die Ablenkung von fallenden Quecksilbertröpfchen, die einem senkrecht zur Fallrichtung wirkenden Potentialgefälle ausgesetzt werden. Es wurde dabei eine Umkehr beobachtet in einer *Cyankaliumlösung* von bestimmter Konzentration, also im Einklang mit meinen Resultaten.[1]

BILLITZER's *zweite Methode*.[2] Die zweite Methode besteht darin, die Wanderungsrichtung von kolloidalen Metallen unter der Einwirkung eines Potentialgefälles zu untersuchen; wenn das kolloidale Metall sich weder nach der Kathode noch nach der Anode bewegt, soll das Metall keine Ladung gegen die Lösung aufweisen. Das Prinzip dieser sowie der ersten Methode mögen wohl richtig sein und bei sorgfältiger Ausführung auch richtige Resultate liefern können — das hat man zur Zeit vielleicht keinen entscheidenden Grund zu bezweifeln — aber auch die Messungen, die BILLITZER nach der zweiten Methode ausgeführt hat, scheinen sehr unzuverlässig zu sein.

Dies geht zur Genüge hervor aus einer genauen Untersuchung von WHITNEY und BLAKE,[3] aus der ich einige Teile zitieren möchte. S. 1378 schreiben die Verf.: »A direct attempt to repeat the work of BILLITZER on the change in the direction of migration due to the presence of various electrolytes, failed to reveal any reversals with BREDIG's platinum or with red colloidal gold solutions like those used in the migration experiments, whether the colloid was uncontaminated, or mixed with urea as in BILLITZER's experiments — — — — —

The amount of electrolyte added to the solution to reverse the direction of migration was varied from a trace to amounts so large that the migrating surface was broken up by the heating effects of the current.»

BILLITZER fügte, um die Koagulation beim Zusatz von Elektrolyten zu verhindern, Gelatine[4] zu den kolloidalen

nach gütiger Mitteilung von Hrn. Prof. GOODWIN 0,05—0,06 mm. dick und die Potentialdifferenz an beiden Seiten der Kugel höchstens 0,1 Volt. G. und S. sind also so genau wie möglich BILLITZER's Angaben gefolgt!

[1] Drudes Ann. 12,1072 (1903).

[2] Drudes Ann. 11,913—921 (1903).

[3] Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

[4] »Eine Spur« laut B:s Originalarbeit [Drudes Ann. 11,915 (1903)]; »recht viel« laut Privatmitteilung an den Herren WHITNEY und BLAKE (a. a. O. S. 1378).

Digitized by Google

Lösungen. WHITNEY und BLAKE machen darauf aufmerksam, dass Gelatine und Platin für sich nach verschiedener Richtung wandern und dass also nichts aus der von BILLITZER beobachteten Umkehr zu schliessen ist. »BILLITZER found in fact that his »platinum» (gelatine and platinum) moved to the cathode when considerable amounts of the (acid) electrolytes were present, as we have seen the gelatine alone would do. Hence the platinum was evidently carried along by the gelatine. With less of the acid electrolytes present BILLITZER found that the »platinum» moved to the anode. Since in the presence of less acid the gelatine would tend less strongly to migrate towards the cathode, it is probable that in this case the platinum, tending to migrate to the anode, carried the gelatine along with it to some extent. The fact that the direction of migration is often opposite in the two arms of the U-tube makes it difficult to interprete BILLITZER's results, but it would seem that most of his »reversals» obtained with »platinum» may be thus accounted for». (a. a. O. S. 1381).

WHITNEY und BLAKE fanden, in Übereinstimmung mit GOODWINS und SOSMANS Versuchen, dass reine kolloidale Metalle im Allgemeinen nach der Anode wandern; die entgegengesetzte Richtung wurde nur bei kolloidalen Silber in Silbernitrat beobachtet. Eine Umkehr in BILLITZER's Sinne, d. h. durch Zusats von verschiedenen Elektrolyten bewirkt, haben die Verf. bei reinen kolloidalen Metallen *nicht* beobachten können. »The reversals obtained by BILLITZER were probably due to the effect of the migration of the gelatine, superimposed on that of the metallic colloids present with it. (S. 1386).»

So scheint auch diese Methode, die BILLITZER als besser als die erste bezeichnet, bis jetzt keine einigermassen zuverlässigen Resultate geliefert haben.

BILLITZER's *dritte Methode*[1] ist basiert auf Beobachtung des Umkehrpunktes bei fallendem Metallpulver. Nachdem GOODWIN und SOSMAN die völlige Unzuverlässigkeit der Versuche BILLITZER's nach der ersten Methode bewiesen hatten und nachdem sie über die Arbeit von WHITNEY und BLAKE

[1] Drudes Ann. 11,921—930 (1903).

Digitized by Google

geäussert haben: »The results failed completely to confirm those obtained by BILLITZER» (a. a. O. S. 131) so sagen sie: »In view of the above results and those deschribed below, the third method has not been further investigated» (a. a. O. S. 132). So viel ich weiss sind diese Versuche noch nicht nachgeprüft worden.

Die Beschreibung der Versuche giebt auch hier Anlass zu vielfachen Bedenken. Ich will nur eins anführen. Nachdem der Verf. angegeben hat, dass Kupfer in 1 n $Cu\,(NO_3)_2$ gegen die Decinormalelektrode die Spannung + 0,061 Volt aufweist so schreibt er (a. a. O. S. 927): »Ich konnte mich überzeugen, dass Kupfer in allen diesen Lösungen negativ ist, doch konnte ich selbst in hochkonzentrierten $Cu(NO_3)_2$[1] den Umkehrpunkt nicht erreichen. Nur einmal gelang es mir in einer heissen äusserst gesättigten $Cu\,(NO_3)_2$ — Lösung das Potential + 0,16 gegen Kalomel zu erhalten und hier war das Kupfer positiv gegen die Lösung; doch möchte ich diesem Resultate aus mehreren Gründen keinen zu grossen Wert beilegen.»

Wenn man bedenkt dass es, um das Potential + 0,16 zu erreichen, nötig wäre eine Kupfernitratlösung zu haben die $10^{3,4}$ $\left(\frac{0,160-0,061}{0,029}=3,4\right)$ — oder 2,500 mal so viel Kupferionen pro Liter enthält wie 1 normale Kupfernitratlösung, so muss man sich offenbar mehr darüber wundern, dass der Versuch überhaupt einmal gelungen sei, als darüber dass es nicht gelang ihn zu wiederholen.

BILLITZERS *vierte Methode*. In einer Abhandlung, die der Theorie der Kolloide und Suspensionen gewidmet ist[2], erwähnt BILLITZER eine Methode zur Auffindung des absoluten Potentials die auf die Titeränderungen der Lösung beim Koagulieren von kolloidalem Platin gegründet ist. Über diese Methode schreibt er indes (a. a. O. S. 321): »Leider gelangen hier nur ganz geringfügige Titeränderungen zur Messung, deren Resultate darum recht unsicher sind, zumal sie durch gewisse Fehlerquellen (z. B. Auflösung von Pt unter Mitwirkung des Ozons u. s. w.) oft ganz enstellt werden können.

[1] Im Original steht überall $Cu_2\,N_2\,O_6$, was wahrscheinlich ein Schreibfehler ist, da normale oder gar hochkonzentriertere Cupronitratlösung nicht bekannt ist.

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie 45,307 (1903).

Digitized by Google

Die Methode eignet sich daher nicht zur Bestimmung »absoluter» Potentialdifferenzen, wenn auch ein Mittel aus je 12 Titrationen, die unter allen Kautelen ausgeführt wurden (*bei Ausserachtlassung offenbar fehlerhafte Resultate*)[1] als Kontrollmessung ein früheres Ergebnis wieder bestätigt». Nach den Resultaten, welche die Prüfung der früheren, angeblich zuverlässigeren Methoden ergeben hat, dürfte indes die von BILLITZER angeführte Kontrollmessung an Interesse sehr viel verloren haben.

BILLITZER's *fünfte Methode.* In einer weiteren Abhandlung: »Versuche mit Tropfelektroden»[2] sucht BILLITZER auch mit Hilfe der Tropfelektrode eine Stütze seines Wertes für die EMK der Kalomelelektrode zu gewinnen und beschreibt daneben mehrere Versuche mit solchen Elektroden.

Das Prinzip seiner Methode wird a. a. O. S. 515 entwickelt und besteht darin, den Punkt aufzusuchen, wo die Tropfelektrode keine Konzentrationsänderung in der Quecksilbersalzlösung hervorruft; sie deckt sich vollständig mit meiner Methode, wie ich sie, nach NERNSTS Vorschlag, zuerst angegeben habe. Davon sagt BILLITZER nichts und es könnte dies vielleicht dadurch erklärt werden, dass er die Idee von NERNST als bekannt voraussetzt. Er schreibt aber, nachdem er auseinandergesetzt hat, dass wenn $P>p$ der Tropfelelektrodenstrom seine Richtung wechseln muss: »Diese Konsequenz ist von PALMAER weder ausgesprochen noch geprüft worden.» Diese Äusserung ist sehr befremdend. Denn ich habe doch diese »Konsequenz» schon in meiner ersten Arbeit über dieses Thema vom Jahre 1898[3] ausgesprochen, die auch BILLITZER citiert, und dabei angegeben, dass NERNST mich auf die »Konsequenz» aufmerksam gemacht hat und auch daran erinnert, dass PASCHEN schon 1890 die Umkehr des Tropfelektrodenstromes in Cyankaliumlösung beobachtet hat. Was die Prüfung betrifft so ist sie ja schon in meinem vorläufigen Bericht vom Jahre 1903 über die in dieser Mitteilung ausführlich beschriebenen Versuche niedergelegt,[4] welcher Bericht auch Hrn BILLITZER nicht unbekannt war. S. 715 entwickelt BILLITZER aufs neue das Prinzip der Methode, ohne deren Ursprung anzugeben.

[1] Von mir kursiviert. W. P.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie 48,513 (1904).
[3] » » » » 25,283 (1898); auch Bihang etc. Bd 23 afd. II, N:o 5, S. 24 (1898).
[4] Zeitschr. f. Elektroch. 9,754 (1903).

Digitized by Google

S. 516 beschreibt BILLITZER einen Apparat der dem meinigen nachgebildet worden ist[1] (wie diesmal auch angegeben wird), aber ausserdem ein Ansatzrohr in der oberen Kammer bekommen hat.[2]

Dann wiederholt BILLITZER meine elektrometrischen Versuche zum Nachweis der Konzentrationsänderungen, die durch tropfendes Quecksilber in mit Kalomel gesättigter 0,1 normaler Kaliumnitratlösung hervorgerufen werden.

Er beobachtet dabei zwischen einer unter der unveränderten Lösung befindlichen Quecksilber-Elektrode und einer in der Nähe der Tropfelektrode angebrachten Quecksilberelektrode eine Potentialdifferenz in dem erwarteten Sinne bis etwa 0,06 Volt, »in vollständiger Übereinstimmung mit PALMAERS Ergebnissen». Ich bin über die von BILLITZER gegebene Bestätigung dieser ziemlich diffizilen Versuche sehr erfreut, muss aber zugleich hervorheben, dass ich in derselben Weise Potentialdifferenze von 0,15 Volt erreichte und dass ich viel Wert darauf legte, eine möglichst effektive Anordnung zu schaffen, um sicher zu sein, dass ich nicht durch die von zufälligen Ungleichheiten der Elektroden herrührenden Potentialdifferenzen getäuscht wurde. G. MEYER, der auch meine Versuche kontrolliert und deren Richtigkeit bestätigt hat,[3] gelang es sogar Potentialdifferenze von 0,2 Volt zu erreichen und seine Anordnung war also noch effektiver als die meinige.

Nun hat sich BILLITZER dadurch, dass seine Anordnung offenbar wenig effektiv war, in eine sehr ungünstige Lage versetzt. Die Potentialdifferenzen, worauf er seine Bestimmungen des absoluten Potentials mit Hülfe der Tropfelektrode gründen musste, gingen nämlich auf ein Millivolt herunter. Und Ungleichheiten der Quecksilberelektroden bis auf hundertstel Volts kommen beim Arbeiten *unter Luftzutritt* leicht vor und es ist überhaupt nicht immer möglich die Differenzen unter einige Millivolt zu bringen.[4]

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **25**,270 (1898); auch Bihang etc. Bd **23**, afd. II. N:o 5, S. 9 (1898).

[2] Ein Paar andere Änderungen sind theils nicht, wie *B.* angiebt, neu theils nicht gut.

[3] Wied. Ann. **67**,433 (1899). — Auch AMELUNG hat diese Ergebnisse bestätigt (a. a. O. S. 25: »es war dies offenbar PALMAER's Effekt»).

[4] Seitdem ich Hrn BILLITZER brieflich hierauf aufmerksam gemacht hatte, hat er in einem »Nachtrag» [Zeitschr. f. physik. Chemie **49**,709 (1904)] zu zeigen gesucht, dass diese Einwände seine Arbeit nicht berühren — nach meiner Meinung aber ohne Erfolg.

Digitized by Google

Die oben S. 20 ff. angeführte Versuchsreihe, wobei doch ziemlich viel getan war, um den Luftsauerstoff fern zu halten, zeigt eine, wenn auch langsame Änderung der Spannung mit 0,006 Volts. Beim unverhinderten Luftzutritt können solche Variationen, nach meiner Erfahrung, in kurzer Zeit auftreten und dadurch, dass man eine wenig effektive Anordnung wählt, giebt man bei der Deutung der Versuche der Willkür Raum, was ich als einen schweren Nachteil betrachte.

Der Umstand, dass die Konzentrationsänderungen in der Umgebung der Tropfelektrode, auch wenn der von mir eingeführte »Elektrodentrichter» angewendet wird, bedeutend kleiner werden als *an der Tropfelektrode selbst*, war eben der Grund, weshalb ich die zuerst geplante Methode, die wie gesagt identisch mit BILLITZER's war, aufgab und dazu überging, die EMK der Tropfelektrode direkt zu messen. Besonders wichtig ist dies, weil in der Nähe des Nullpunktes die Konzentrationsänderungen ja überhaupt schwach sind. Ich citiere als Beispiel aus meiner ersten Mitteilung:[1]

EMK der Tropfelektrode 0,518 Volt

» » parasitischen Elektrode 0,153 Volt

um die verschiedene Effektivität der zwei Messungsmethoden darzutun.

Aus dem angeführten Grunde, nämlich wegen der schwachen Effektivität der Anordnung scheint es mir kaum möglich, den Versuchen BILLITZER's mit Tropfelektroden etwas Wert beizulegen. Ich werde in dieser Auffassung gestärkt durch eine briefliche Mitteilung des Hrn. Prof. GOODWIN vom 7 Nov. 1906: »I would add that one of my assistants[2] last year repeated a number of BILLITZER's later experiments with dropping electrodes, but *failed entirely to confirm his results*. These experiments have not as yet been published.»

Ich werde daher auf BILLITZER's Versuche mit Tropfelektroden nicht näher eingehen und es ist dies auch deshalb kaum möglich, weil so viele Einwände gemacht werden können, dass eine vollständige Besprechung sehr viel Raum fordern würde. Auch muss ich davon abstehen, noch mehrere Fälle

[1] Bihang etc. Bd. 23, afd. II, N:o 5, s. 13 (1898); auch Zeitschr. f. physik. Chemie 25,274 (1898).

[2] Mr. BOGGS laut einer späteren brieflicher Mittelung des Hrn. Prof. GOODWIN, der mich freundlichst autorisiert hat obiges mitzuteilen.

Digitized by Google

nachzuweisen, wo BILLITZER ältere Beobachtungen von mir und anderen widerholt und als neue darstellt.

Nur ein Paar Fragen möchte ich kurz berühren. BILLITZER (a. a. O. S. 530 ff.) hat in dem Rohre, durch welches die Tropfen auf dem Wege von der Tropfelektrode bis zum unteren Quecksilber passieren, mehrere seitliche Quecksilberelektroden nach einander angebracht und »mit Überraschung» gefunden, dass diese unter sich kleine Potentialdifferenzen aufweisen. Er sieht hier ein ganz neues Phänomen, indem die Potentialdifferenzen durch die fallenden Tröpfchen unterwegs verursacht werden sollen. Offenbar kann es sich aber um folgende selbstverständliche Erscheinung handeln. Wir nehmen z. B. an, dass $p>P$, so dass an der Tropfelektrode eine verdünntere, an der unteren Quecksilberoberfläche eine stärkere Quecksilbersalzlösung vorhanden ist. Offenbar wird dann die Konzentration von unten nach oben stetig abnehmen und die seitlich angebrachten Elektroden müssen ein Konzentrationsgefälle anzeigen. Wird das Rohr an einer Stelle verjüngt, so muss an den Enden der Verjüngung ein grösseres Konzentrationsgefälle vorhanden sein als auf einer gleich langen Strecke in dem weiteren Rohre, weil die Diffusion durch die Verjüngung langsamer geht. BILLITZER's Versuch mit einem an einer Stelle verjüngten Rohre ist also auch nur eine Bestätigung der selbstverständlichen Diffusions — bezw. Konvektionserscheinungen und nicht, wie er sagt, »eine ganz absonderliche Erscheinung».[1] Das Konzentrationsgefälle wird ja eben durch die fallenden Tröpfchen aufrecht erhalten und sobald das Tropfen aufhört, verschwinden die Konzentrationsunterschiede sehr schnell, wie ich zur Genüge nachgewiesen habe. Dazu trägt die Bewegung in der Flüssigkeit bei, die nach dem Abstellen des Tropfens noch eine kurze Zeit dauert. Auf die Erklärung der »absonderlichen Erscheinung» nach BILLITZER muss ich etwas eingehen. Sie ist darauf basiert, dass das Quecksilber, das aus der Tropfelektrode hinausfliesst, wegen seiner grösseren Oberflächenspannung grössere Lösungstension als das untere Quecksilber aufweist. Diese Erklärung ist aber schon dadurch quantitativ völlig unhaltbar, weil wie DES COUDRES vor vielen Jahren gezeigt hat,[2] eine Tropfelek-

[1] Es soll hierdurch nur gesagt werden, dass die Erscheinung *qualitativ* in der Richtung verlaufen muss, wie BILLITZER gefunden hat. Ob seine Messungen auch quantitativ richtig sind, mag dahingestellt werden.

[2] Wied. Ann. 46,292 (1892).

Digitized by Google

trode, die einen Druck von einer Atmosphäre brauchen würde um in Tätigkeit gesetzt zu werden, in Folge der verschiedenen Oberflächenspannung gegen einer grösseren Oberfläche eine EMK von nur 0,000015 Volt aufweisen würde. Und BILLITZER's Elektrode wurde bei nur 20 cm. Druck in Tätigkeit gesetzt, was etwa 0,000004 Volt entspricht!

In diesem Zusammenhang behauptet BILLITZER, dass an der Tropfelektrode und an dem unteren Quecksilber merkliche Mengen freier Elektricität — getrennte positive und negative Jonen — vorkommt. Dass ganz ungeheuer kleine Mengen davon vorkommen, ist ja richtig, aber die Vorstellungen, die sich BILLITZER über die Quantitäten macht, sind ganz erstaunlich, indem er einen von meinen Versuchen citiert (a. a. O. S. 534): »PALMAER aber fand bei seinen Versuchen,[1] *dass die Menge transportierter $Hg^{\cdot}$ und NO'_3 nicht gleich waren, sondern sich (zugunsten der Hg-Jonen) wie 0,044 : 0,017 verhielten!* Dieses damals unverständliche Resultat kann nun nicht mehr befremden, vielmehr liefert es nur eine weitere Illustration zu dem Gesagten und eine sichere Stütze für unsere Anschauungen.» und des weiteren (a. a. O. S. 541): »Es wird gezeigt, dass die Tropfelektrode eine Verschiebung der Jonenkonzentration (nicht bloss der Salzkonzentration) hervorruft. PALMAERS Versuche lassen die Richtigkeit dieser Ansicht erkennen.»

Über dieses »damals unverständliche Resultat» habe ich a. a. O. S. geäussert: »Worauf diese Discrepanz beruht, kann ich zur Zeit nicht sagen — vielleicht beruht sie zum grossen Teil auf den mangelhaften Beobachtungsmethoden — sicher auch auf der Zusammensetzung der Lösung, die wenig sicher ermittelt worden ist. Es wurde ja schon hervorgehoben, dass die verdünnteren Lösungen wegen der Ausscheidung von basischen Salzen verhältnismässig mehr Salpetersäure enthalten müssen als die ursprünglichen, und dadurch wird das Resultat obiger Rechnung zum Teil erklärt. Niemand wird jedoch bezweifeln, dass Kationen und Anionen in äusserst nahe äquivalenten Mengen transportiert werden.» Ich möchte hinzufügen, was ich beim Niederschreiben der zitierten Zeilen nicht beachtet hatte, dass beim Verdünnen der dort erwähnten etwa 0,1-normalen Merkuronitratlösung auf 0,0005-normale

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie 28,277 (1899); auch Öfversigt etc. 1898, 787.

Digitized by Google

Lösung, welche zu den Versuchen verwandt wurde, noch feste basiche Salze ausgeschieden werden, so dass der Überschuss an freier Salpetersäure bedeutend grösser war als in der 0,1 normalen Lösung. Das Resultat ist mir wenigstens, wie aus Obigem zur Genüge hervorgehen dürfte, niemals unverständlich erschienen; nur habe ich nicht entschieden, *welche* von den zwei Ursachen die Hauptrolle spielt, bezw. ob beide zu dem Resultat mitwirken.

Die obere Kammer bei meinen Versuchen enthielt etwa 20 cm^3 0,0005-normale Merkuronitratlösung. Der Quecksilbergehalt wurde durch das Tropfen um 39 %, der Nitratgehalt um 13 % erniedrigt. Wenn nun — wie Billitzer wohl meint — Quecksilber- und Nitrationen anfangs in nahe äquivalenten Mengen in der Lösung vorhanden gewesen wären, würde in der oberen Kammere ein Überschuss an freier negativer Elektricität nachher vorkommen in einem Betrage von etwa 96540 . 0,0005 . 0,02. (0,39—0,13) = etwa 0,25 coul. und gleichviel positiver Elektricität in der unteren Kammer. Da der Abstand der zwei Kammern etwa 22 cm betrug und deren Diameter etwa 4 cm, so findet man, wenn man die Anordnung als einen Kondensator betrachtet, dass eine Spannung von sehr vielen Millionen Volt zwischen der oberen und der unteren Kammer auftreten würde, d. h. Blitzschläge wären zu erwarten und eine Berührung des Apparates hätte sofort den Tod herbeigeführt! Oder richtiger: noch weit eher als diese Anhäufung freier Elektricität erreicht war, musste der Apparat von kräftigen Funken durchkreuzt werden. In der Wirklichkeit war aber der Apparat ganz gefahrlos und vom Funken wurde nichts bemerkt.

In einer weiteren Arbeit[1] hat Billitzer die schon citierten Versuche von Pellat[2] wiederholt und die Umkehr bei demselben Punkt wie Pellat beobachtet, was also mit meinem Resultat so gut, wie die Genauigkeit dieser Versuche erwarten lassen, übereinstimmt. Die Bedeutung dieses Resultates will B. dadurch verringern, dass er behauptet, dass die Umkehr im *unrichtigen Sinne* sich vollzieht, indem nach B. beim Hervordringen eines Quecksilbermeniskus im konischen Rohre eine *Verminderung* der benutzten Quecksilber-

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie 48,542 (1904).
[2] Comptes rendus de l'Acad. des sciences, Paris 104, 1099 (1887).

Digitized by Google

oberfläche eintreten sollte — eine sehr gewagte Behauptung! Dann gelingt es ihm aber eine *zweite* Umkehr an dem bei B. traditionellen Punkte zu finden. In derselben Arbeit verwendet er eine *sechste Methode*, die darin besteht den Elektrolyt über Quecksilber strömen zu lassen und findet dadurch seinen gewöhnlichen Wert. Die Verhältnisse erscheinen ihm aber nunmehr so verwickelt, besonders die Umkehr »im unrichtigen Sinne» bei dem Versuch nach PELLAT, dass er selbst das Bedürfnis nach einer neuen kapillarelektrischen Theorie betont, und eine solche in Aussicht stellt.

In meiner vorläufigen Mitteilung[1] habe ich schon darauf aufmerksam gemacht, dass wenn BILLITZER's Wert richtig ist, der Tropfelektrodenstrom in *KCl gegen* die fallenden Tröpfchen fliessen und dass weiter Quecksilber in *KCl* anodisch polarisiert werden müsste, um das Maximum der Oberflächenspannung zu erreichen, was aber mit der Erfahrung nicht übereinstimmt. Unerklärlich erschiene dann auch die von NERNST vorhergesagte und von mir beobachtete Tatsache, dass die Kalomelkonzentration in der Nähe der Tropfelektrode während des Tropfens abnimmt. Mit anderen Worten, wenn BILLITZER's Wert richtig ist, muss eine neue Theorie der Elektrokapillarität geschaffen werden und die relative Klarheit, die man allmählich in den kapillarelektrischen Fragen gewonnen zu haben glaubte, ist vorläufig in tiefes Dunkel vertauscht worden.

Dementsprechend hat BILLITZER, wie schon gesagt, sich aufgefordert gefühlt, diesem Mangel in einer neuen Arbeit abzuhelfen[2]; soweit ich verstanden habe, enthält aber diese Arbeit keine Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen. Wenn er dabei ausspricht, dass die Tropfelektrode der Hauptsache nach ein Gravitationselement sein *kann*, so ist diese Ansicht jedenfalls durch die schon (S. 61) zitierte Untersuchung von DES COUDRES vollständig widerlegt.

Nach alle dem oben Angeführten glaube ich, dass auf BILLITZER's Wert des absoluten Potentials der Kalomelelek-

[1] Zeitschr. f. Elektroch. 9,757 (1903).

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie 51,168 (1905): »Zur Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen.»

Digitized by Google

trode kein Gewicht zu legen ist. Die vielen, originellen Ideen, die BILLITZER ausspricht, mögen gewiss in manchen Fällen richtig und fruchtbar sein, aber die experimentelle Verwertung derselben scheint bis jetzt viel zu wünschen übrig zu lassen.

10. Krügers theoretische Ableitungen.

In einer bemerkenswerten Arbeit hat KRÜGER[1] versucht, die Theorie der kapillarelektrischen Erscheinungen weiter zu entwickeln, um auch die sekundären Erscheinungen erklären zu können.

Er geht dabei davon aus, dass zur Erklärung der Hauptphänomene die von HELMHOLTZ begründete und von NERNST mit grossem Erfolg weiter entwickelte bezw. umgestaltete Theorie zu acceptieren ist, während er aus etwa denselben Gründen, wie ich es früher getan habe[2], die Ansicht ausspricht, dass die WARBURG'sche Theorie hierzu nicht geeignet sei.

Dabei nimmt er aber an, dass die Grundvorstellung WARBURG's über die Kondensation gelöster Salze an der Quecksilberoberfläche doch zu berücksichtigen sei, indem diese Oberflächenkondensation bei den Erscheinungen auch mitspiele und durch sie die sekundären Phänomene erklärt werden können.[3] Dabei wird jedoch, im Gegensatz zu WARBURG, angenommen, dass sich das Gleichgewicht in der Oberflächenschicht in unmerklich kurzer Zeit herstellt.

[1] »Zur Theorie der Elektrokapillarität und der Tropfelektrode», Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math. phys. Klasse 1904, H. 1. S. 33—48.

[2] Öfversigt etc. 1901, 139; auch Zeitschr. f. physik. Chemie 36,664 (1901).

[3] Ich benutze die spätgekommene Gelegenheit eine frühere Äusserung von mir bezüglich der Oberflächenkondensation zu berichtigen. Zeitschr. f. phys. Chemie 36, S. 669 (1901) habe ich über die WARBURG'sche Theorie gesagt: »Zunächst ist festzuhalten, dass das Kondensationsvermögen eine »*ad hoc*» *gemachte Hypothese* darstellt und beim Quecksilber sonst nicht beobachtet worden ist» (vgl. auch S. 679 in derselben Mitteilung). Die Behauptung, dass es sich hierbei um eine »ad hoc» gemachte Hypothese handelt, ist unberechtigt, weil die Existenz einer Kondensation auf thermodynamischem Wege bewiesen wurde. (WARBURG, Wied. Ann. 41, 1 (1890 u. A.), worauf Prof. WARBURG mich brieflich seiner Zeit freundlichst aufmerksam machte. Ich hätte mich damit begnügen müssen, zu konstatieren, dass die Kondensation »sonst nicht beobachtet worden ist.»

Digitized by Google

Ich werde diesmal auf KRÜGERS theoretische Ableitungen nur insofern eingehen, als sie die vorliegende Untersuchung berühren.

Nach KRÜGER wird also unmittelbar an einer Quecksilberoberfläche, die sich in einer Quecksilbersalzlösung befindet, die Konzentration der Quecksilberionen etwas grösser sein als in der Haptmenge der Lösung.

Wenn also:

p' = osmotischer Druck der Quecksilberionen in der Lösung
p = » » » » unmittelbar an der Quecksilberoberfläche

so ist $p > p'$ oder $p / p' = \varkappa > 1$

wo $\varkappa$ als der Verteilungskoeffizient der Quecksilberionen zwischen der Oberflächenschicht und der Lösung bezeichnet werden kann.

Wenn also eine Tropfelektrode, zunächst in ruhendem Zustande, in eine Lösung getaucht wird, wo $p = P$, so ist also die Potentialdifferenz sowohl an der Tropfelektrode wie am unteren Quecksilber gleich Null. Wird nun die Tropfelektrode in Tätigkeit gesetzt, so kann auf Grund einer Verschiedenheit von p und P kein Strom entstehen, da eben $p = P$ ist. Aber an jedem neugebildeten Tröpfchen wird etwas Salz (Ionen + undissoziertes Quecksilbersalz) kondensiert und nach unten transportiert und dort angehäuft. Demzufolge muss allmählich p' *abnehmen und damit auch* p. Wir haben dann das tropfende Quecksilber von einer quecksilberärmeren, das untere von einer quecksilberreicheren Lösung umgeben, d. h. *die Tropfelektrode muss noch, obwohl vom Anfang an* $p = P$ *war, eine negative EMK aufweisen.* Und der Umkehrpunkt der Tropfelektrode wird verschoben werden, d. h. sie würde dort gefunden werden, wo p so viel kleiner als P ist, dass durch die dabei stattfindende Aussendung von Quecksilberionen bei der Tropfelektrode die Verarmung der Lösung an derselben Stelle durch Kondensation eben kompensiert wird.

Nur Versuche können entscheiden, ob diese Auffassung vorzuziehen ist vor der von NERNST und VAN LAAR, nach der die sekundären Erscheinungen auf dem kapillarelektrischen Gebiete dadurch erklärt werden können, dass die Oberflächenspannung durch die verschiedenen Ionen, die die Doppelschicht bilden, beeinflusst wird, und nach der gegen die von

Digitized by Google

mir verwendete Methode kein Einwand zu erheben ist. Es muss experimentell nachgewiesen werden, dass eine Kondensation im Sinne WARBURGS und KRÜGERS tatsächlich stattfindet und deren quantitative Effekt muss gemessen werden, was wohl nicht besonders schwierig sein dürfte, da ja auch sonst indifferente Körper, wie z. B. gelöste Nichtelektrolyte, kondensiert werden müssen. Erst dann kann beurteilt werden, in welchem Maasse die Kondensation auf den Effekt der Tropfelektrode einwirkt; darüber dass es sich nur um eine kleine Beeinflussung handeln kann und nicht um die Erklärung der Hauptphänomene scheint ja KRÜGER mit mir einig zu sein.

Wenn es sich in der Zukunft zeigen sollte, dass die Ansicht KRÜGERS richtig ist, so muss offenbar an dem von mir gefundenen Wert des absoluten Potentials der Decinormalelektrode eine Korrektion angebracht werden, die wohl nachträglich experimentell bestimmt werden kann. So viel man jetzt beurteilen kann, muss aber diese Korrektion sehr klein ausfallen. Denn die Mengen des totalen, gelösten Quecksilbersalzes — und nur hierauf kann es bei der Kondensation ankommen, weil die Konzentration der Quecksilberionen ja gleich war — war in den zwei verschiedenen, von mir ausgeführten Versuchsreihen sehr verschieden. In den Versuchen mit Schwefelwasserstoff war der Elektrolyt eine mit Schwefelquecksilber gesättigte *saure* Lösung, worin man keine komplexen Salze anzunehmen pflegt. Es war allerdings etwas Kalomelemulsion zur Chlorkaliumlösung gefügt, es ist aber nicht bekannt, dass die Anwesenheit von KCl die Ausfällung des Schwefelquecksilbers verhindert. Es scheint daher angemessen, die Totalkonzentration des gelösten Schwefelquecksilbers merklich gleich der Konzentration der Quecksilberionen zu setzen. Letztere wird aber, wenn $-0{,}5732$ = das absolute Potential der Decinormalelektrode, und wenn die Löslichkeit des Kalomels gleich $5 . 10^{-6}$ Grammoleküle Hg_2Cl_2 pro Liter angenommen wird, zu $5 . 10^{-34}$ Grammionen pro Liter für meine Null-lösungen berechnet. Die Konzentration des $Hg(CN)_2$ in einer der Lösungen, wo die Umkehr beobachtet wurde, betrug aber $0{,}00025$ Grammäquivalente pro Liter, was $0{,}000125$ Grammolekülen $K_2Hg_2(CN)_4$ entspricht, oder $2{,}5 . 10^{29}$ mal so viel. Wenn auch diese Berechnung nicht sehr zuverlässig ist, so ist wohl doch als

Digitized by Google

sicher anzunehmen, dass die Totalkonzentration des Quecksilbers in den zwei Lösungen sehr verschieden ist.

Da trotzdem die zwei Versuchsreihen ein streng übereinstimmendes Resultat geliefert haben, so ist wohl daraus zu schliessen, dass die Kondensation hier kaum von merklicher Wirkung gewesen ist.

11. Weitere Mittel zur Erreichung des Umkehrpunktes bei der Tropfelektrode.

Ich habe bis jetzt keine anderen chemischen Mittel finden können, um die Konzentration der Quecksilberionen so weit herabzudrücken, dass $p \leq P$ ist als der Zusatz von Cyankalium oder Schwefelwasserstoff. Durch Zusatz von Jodiden, Alkalien oder Ammoniak wird allerdings die Konzentration der Quecksilberionen stark herabgesetzt, aber doch bei weitem nicht genügend.

AMELUNG versuchte durch Zusatz von Chromchlorür die Quecksilberionen auszufällen und kam so dem Umkehrpunkt der Tropfelektrode ziemlich nahe, erreichte ihn aber nicht.[1]

Schon im Herbst 1898 versuchte ich zusammen mit Herrn Prof. GRANQVIST in Uppsala durch *Elektrolyse* die Quecksilberionen weitgehend auszufällen, in der Hoffnung, den Umkehrpunkt zu erreichen.

Wir arbeiteten mit sauren Lösungen. Die Versuche blieben erfolglos und wurden deshalb nicht publiziert. AMELUNG hat auch ähnliche Versuche gemacht, ebenfalls ohne Erfolg.[2]

AMELUNG giebt als Ursache des Misslingens an, dass es beinahe unmöglich erscheint, die Lösung von Sauerstoff vollständig frei zu halten. Er versuchte verschiedene Mittel um den Sauerstoffgehalt genügend niedrig zu halten, aber ohne befriedigende Resultate. Bei den Versuchen mit schwefelsauren Lösungen erinnert AMELUNG daran, dass Quecksilber sich in konzentrierter Schwefelsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure löst und weist durch elektrometrische Messungen nach, dass diese Reaktion auch in verdünnter

[1] a. a. O. S. 40.
[2] a. a. O. S. 21—37.

Digitized by Google

Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht, wenn auch nur langsam. Bei Versuchen in Salzsäure ist wiederum das von der Anode diffundierende Chlor verhängnisvoll. Nach den Erfahrungen, die GRANQVIST und ich bei unseren Versuchen machten, wobei wir uns ebenfalls bemühten den Sauerstoff u. s. w. fern zu halten, kann ich der Ansicht AMELUNG's über die Natur der Schwierigkeiten, auf die man bei diesen Versuchen stiesst, nur beitreten. Auch eine von NERNST und BOSE ausgeführte Untersuchung bestätigt diese Auffassung.[1] Die in Rede stehende Methode scheint deshalb zur Beobachtung des Umkehrpunktes der Tropfelektrode wenig geeignet.

Bei den mit FAGERLIND gemeinschaftlich ausgeführten Versuchen zur elektrolytischen Ausfällung des Quecksilbers wurde Kalilauge als Elektrolyt verwendet. Die Anode war aus Platin. Als Kathoden diente die Tropfelektrode, das untere Quecksilber sowie eine von den zwei anderen getrennte Quecksilberelektrode die im Gefäss *G* (Fig. 1) angebracht wurde. Diese drei Kathoden wurden teils alle gleichzeitig, teils auf einmal je zwei oder nur eine verwendet. Es zeigte sich nun, ebenso wie in den oben erwähnten Versuchen, unmöglich, den Umkehrpunkt zu erreichen, wenn nur die Nebenkathode verwendet wurde. Dagegen gelingt es selbstverständlich in diesem Falle leicht den Umkehrpunkt zu erreichen, bezw. ganz bedeutend zu überschreiten, wenn die Tropfelektrode und das untere Quecksilber oder alle drei als Kathoden verwendet wurden. Es wurde in der Weise z. B. eine *positive* EMK der Tropfelektrode von nicht weniger als 1510 *Millivolt* (+ 1,51 Volt) erreicht, wobei das untere Quecksilber gegen die Decinormalelektrode eine Potentialdifferenz von über 2 Volt aufwies. Unter diesen Umständen wird nämlich *Kaliumamalgam* gebildet. Die Polarisation, die bisweilen gemessen wurde, schwankte zwischen 2,75 und 4,3 Volt und die Spannung genügte also um Kalium abzuscheiden. Dass ein Amalgam entstanden war, ergab sich auch dadurch, dass das ausgeflossene Quecksilber an der Luft seinen Glanz verlor und trübe wurde.

Das so dargestellte Kaliumamalgam eignete sich nicht zu messenden Versuchen, weil es sich mit der Lösung nicht

[1] Zeitschr. f. Eelektroch. 5, 233 (1898).

Digitized by Google

im Gleichgewicht befand, sondern sich sehr schnell veränderte, wie die folgenden Beobachtungen zeigen, welche mit einem so erhaltenen Amalgam gemacht wurden.

	EMK zwischen Quecksilber in der Lösung und der Decinormalelektrode in Volt.	EMK der Tropfelektrode in Millivolt.
Beim ersten Durchlauf des Amalgams:	1,74	—
Beim zweiten Durchlauf:	—	+ 1240
zum Anfang	—	+ 1190
nach 2 Minuten	1,18	—
» 3 »	—	+ 320
» 4 »	0,83	—
Beim dritten Durchlauf:		
zum Anfang	—	+ 310
nach 2 Minuten	0,83	—
» 4 »	—	— 320
» 5 »	0,20	—

Wegen der Unbeständigkeit des Amalgams war es also unmöglich, genaue Messungen auszuführen. Offenbar ist es aber möglich, dass man ein *Amalgam* finden kann, bei dem der Umkehrpunkt genau beobachtet werden kann. Bleiamalgam würde z. B. hierfür besonders geeignet erscheinen. Wie der eben zitierte Versuch deutlich lehrt, ist es aber notwendig auch eine *Lösung* zu finden mit dem das Amalgam sich im chemischen Gleichgewicht befindet, weil sonst die Messungen zu viel gestört werden. Wenn man z. B. Bleiamalgam verwenden wollte, so muss die Lösung sowohl Quecksilber wie Bleisalz enthalten, und zwar in solcher Menge, dass Gleichgewicht mit dem Amalgam besteht. Zu dem Zwecke wird man eventuell genötigt sein, ungeheuer verdünnte Amalgame zu verwenden. Dass bei Amalgamen die Quecksilberionenkonzentration an der Tropfelektrode zunehmen kann, ist früher von G. Meyer für Zinkamalgam nachgewiesen worden.[1]

[1] Wied. Ann. **67**, 433 (1899).

Digitized by Google

Zusammenfassung.

1. Die in dieser Untersuchung verwendete Methode zur Ermittlung des absoluten Potentials der Kalomelelektrode besteht darin, Lösungen aufzusuchen, in denen der Tropfelektrodenstrom eben seine Richtung wechselt, wobei angenommen wird, dass die Potentialdifferenz des Quecksilbers gegen eine solche Lösung = 0 ist ($p = P$).

2. Es wird die Anordnung der Versuche, wobei auf Fernhalten von Sauerstoff besonders zu achten ist, sowie einige typischen Versuche beschrieben.

3. Es werden die Temperaturkorrektionen sowie die wegen der in Betracht kommenden Flüssigkeitsketten anzubringende Korrektionen angegeben, bezw. die Mittel, wodurch letztere eliminiert worden sind.

4. Aus den Versuchen in Cyankaliumlösungen wird das absolute Potential der Decinormalelektrode gefunden zu — 0,57353 Volt und aus den Versuchen in Schwefelwasserstofflösungen zu — 0,57296 Volt; im Mittel also:

0,1 normale KCl-Lösung mit Hg_2Cl_2 gesättigt | Hg = — *0,5732* Volt ± 0,0003 bei + 18°,

wobei das Minuszeichen angiebt, dass die Lösung negativ und das Metall positiv geladen ist.

5. Als Gründe für die Zuverlässigkeit des Resultates werden angeführt teils der Umstand, dass die verwendete Methode, wenigstens bis vor kurzem, frei von Einwänden erschien, teils der Umstand, dass in KCN- und H_2S-Lösungen streng übereinstimmende Werte gefunden wurden, die nicht viel abweichen von den sichereren, nach älteren Methoden gewonnenen Resultaten (etwa — 0,61 Volt), welche Methoden anderseits sicher als mit kleinen Fehlern behaftet anzusehen sind und deren Wert überhaupt zweifelhaft war.

6. Es wird dargelegt, weshalb die nach demselben Prinzipe ausgeführten, orientierenden Versuche von AMELUNG nicht zu einem zuverlässigen Resultat führen konnten.

7. Es werden die bisher ausgeführten Nachprüfungen der Arbeiten von BILLITZER zusammengestellt und ebenso die hauptsächlichsten sonstigen Bedenken, die gegen diese Arbeiten erhoben werden müssen, und daraus gefolgert, dass das von

Digitized by Google

BILLITZER gefundene Resultat (etwa + 0,1 Volt für die Decinormalelektrode) unrichtig ist.

8. Wenn nach KRÜGERS neulich ausgesprochener Meinung eine merkliche Kondensation von gelöstem Salz in WARBURGS Sinne an einer Quecksilberoberfläche stattfindet, so würde an dem von mir gefundenen Werte noch eine Korrektion angebracht werden müssen. Es werden jedoch Gründe angeführt, weshalb eine solche Korrektion bei meinen Versuchen wahrscheinlich sehr klein ausfallen würde. Ausserdem ist es noch nicht entschieden, ob eine merkliche Kondensation stattfindet und ob die Annahme einer Kondensation besser geeignet sei, die sekundären kapillarelektrischen Erscheinungen zu erklären, als die von NERNST und VAN LAAR gegebene Erklärung, wonach die Oberflächenspannung des Quecksilbers durch die Art der in der Doppelschicht aufgespeicherten Ionen beeinflusst wird.

9. Es werden einige andere Mittel besprochen, mit deren Hilfe der Umkehrpunkt der Tropfelektrode erreicht werden könnte, und darauf hingewiesen, dass sich hierzu Amalgame eignen können.

Die Literatur über kapillarelektrische Fragen ist im Laufe der Zeit stark zugewachsen. Ich habe mich bemüht, diese Literatur zu sammeln, und gebe in Anhang eine Zusammenstellung derselben. Dieselbe umfasst die seit 1875 erschienenen Arbeiten; die älteren, rein qualitativen Beobachtungen sind in LIPPMANNS erster klassischen Abhandlung [Ann. de chim. et de phys. /5/, 5,494 (1875)] zusammengestellt. Bei dieser Zusammenstellung habe ich in erster Linie die ausführlichen Abhandlungen und die leicht zugänglichen Zeitschriften berücksichtigt, und somit sind vorläufige Mitteilungen nicht immer berücksichtigt, wenn sie später in einer zusammenfassenden Arbeit erschienen sind (z. B. viele Notizen in den Comptes rendus de l'acad. des sciences, Paris); auch ist, wenn eine Abhandlung in zwei verschiedenen Publikationen vorkommt, nur die am leichtesten zugängliche aufgenommen.

Stockholm, Elektrochemisches Laboratorium der Techn. Hochschule, November 1906.

Digitized by Google

Literaturverzeichniss.

1875. LIPPMANN: Relations entre les phénomènes électriques et capillaires, Ann. d. chim. et de phys. /5/, **5**, 494—549.

1877. » Relation entre les propriétés électriques et capillaires etc., Ann. d. chim. et de phys. /5/, **12**, 265—276.

1878. GIBBS: Trans. of the Connecticut Acad. **3**, 380.

1879. GRAETZ: Ueber die Bewegungserscheinungen an capillaren Quecksilberelektroden, Diss. Breslau, 33 S.

1880. GORE: On the capillary electoscope, Proc. Roy. Soc **30**, 32—38.

HEPPERGER: Ueber einige Eigenschaften des Capillarelektrometers, Sitz. Ber. d. Wiener Akad. **82**, 840—850.

1881. GORE: Phenomena of the capillary electroscope, Proc. Roy. Soc. **31**, 295—296.

» Phenomena of the capillary electroscope, Proc. Roy. Soc. **32**, 85—103.

LIPPMANN: Bemerkungen über einige neuere elektrokapillare Versuche, Wied. Ann. **11**, 316—324.

1882. H. HELMHOLTZ: Ueber galvanische Polarisation des Quecksilbers etc. Monatsber. d. Berliner Akad. Nov. (Wissenschaftl. Abhandl. I, 925—938).

KÖNIG: Ueber die Beziehungen zwischen der galvanischen Polarisation und der Oberflächenspannung des Quecksilbers, Wied. Ann. **16**, 1—38.

LIPPMANN: Sur la théorie des couches doubles etc., Comptes rendus Paris **95**, 686—688.

1884. GARBE: Sur les relations électrocapillaires, Comptes rendus Paris **99**, 123—126.

1885. BICHAT & BLONDLOT: Sur les différences électriques entre les liquides etc., Comptes rendus Paris, **100**, 791—793.

1887. DUHEM: Sur la pression électrique et les phénomènes électrocapillaires, Comptes rendus Paris, **104**, 54—56.

MIESLER: Die Zerlegung der electromotorischen Kräfte etc., Sitz. Ber. d. Wiener Akad. **96**, 983—988.

Die Zerlegung der electromotorischen Kräfte etc. II, Sitz. Ber. d. Wiener Akad. **96**, 1321—1328.

MOSER: Notiz über die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte etc., Monatshefte für Chemie, **8**, 508—509.

OSTWALD: Studien zur Kontaktelektrizität, Zeitschr. physik. Ch. **1**, 583—610.

PELLAT: Mesure de la différence de potentiel vraie etc., Comptes rendus Paris **104**, 1099—1102.

Digitized by Google

1888. BICHAT u. BLONDLOT: Ueber die Bestimmung der Potentialdifferenzen zwischen Quecksilber und Elektrolyt, Zeitschr. physik. Ch. 2, 98—99.

EXNER u. TUMA: Studien zur chem. Theorie d. galv. Elemente, Sitz. Ber. d. Wiener Akad. **97**, 917—957.

PELLAT: Sur les experiences de M. Moser et de M. Miesler etc., Journ. de phys. **7**, 557.

PRATT: Experiments with the capillary electrometer, Amer. Journ. of science, /3/ **35**, 143—151.

1889. BROWN: On Helmholtz' theory of mercury dropping electrodes etc. Phil. Mag. /5/, **27**, 384—392.

EXNER u. TUMA: Ueber Quecksilbertropfelektroden, Repert. d. physik. **25**, 597—614.

MOSER: Sur l'électromètre capillaire etc., Comptes rendus Paris **108**, 231—233.

OSTWALD: Ueber Tropfelektroden, Zeitschr. physik. Ch. **3**, 354—358.

» Exner und Tuma, Zeitschr. physik. Ch. **4**, 570—574.

» Sur les électrodes à gouttes de mercure, Comptes rendus Paris **108**, 401—402.

PELLAT: De la différence de pòtentiel entre électrodes et électrolytes et de la polarisation, Ann. d. chim. et d. phys. [6], **19**, 556—574 (vorläuf. Mitth. Comptes rendus Paris **108**, 667—669 u. 1238—1241).

WARBURG: Zur Theorie des Volta'schen Elements etc. Wied. Ann. **38**, 321—344.

1890. BRAUN: Ueber Tropfelektroden, Wied. Ann. **41**, 448—462.

EXNER u. TUMA: Ueber Ostwaldsche Tropfelektroden, Repert. d. Physik, **26**, 91—101.

PASCHEN: Zur Abhängigkeit der Oberflächenspannung etc., Wied. Ann. **39**, 43—66.

» Zur Oberflächenspannung vom polarisierten Quecksilber, Wied. Ann. **40**, 36—52.

» Eine Lösung des Problems der Tropfelektrode, Wied. Ann. **41**, 42—70.

» Elektromotorische Kräfte an der Grenzfläche etc. Wied. Ann. **41**, 177—185.

» Eine Metallcontactpotentialdifferenz, Wied. Ann. **41**. 186—209.

» Ueber die Ausbildungszeit der EMK Quecksilber. Elektrolyt, Wied. Ann. **41**, 801—832.

» Nachtrag, Wied. Ann. **41**, 899—900.

WARBURG: Zur Theorie d. galvanischen Polarisation etc. Wied. Ann. **41**, 1—17.

1891. EXNER u. TUMA: Elektrochemische Untersuchungen, I, Sitz. Ber. d. Wiener Akad. **100**, 607—634.

PASCHEN: Elektromotorische Kräfte, Wied. Ann. **43**, 568—609.

Digitized by Google

1891. PLANCK: Ueber das Prinzip der Vermehrung der Entropie, Wied. Ann. **44**, 385—428.

1892. BERGET: Sur les phénomènes électrocapillaires, Comptes rendus Paris, **114**, 531—532.

» Sur les phénomènes électrocapillaires, Comptes rendus Paris, **114**, 742—743.

DES COUDRES: EMK zwischen verschiedenen gekrümmten Quecksilberelectroden etc. Wied. Ann. **46**, 292—296.

EXNER u. TUMA: Elektrochemische Untersuchungen II, Sitz. Ber. d. Wien. Akad. **101**, 627—701.

» » Elektrochemische Untersuchungen III, Sitz. Ber. d. Wien. Akad. **101**, 1436—1456.

GOUY: Sur les phénomènes électrocapillaires etc., Comptes rendus Paris **114**, 22—24.

» Sur les phénomènes électrocapillaires etc., Comptes rendus Paris **114**, 211—214.

» Remarques sur la tension superficielle etc. Comptes rendus Paris, **114**, 343—344.

» Sur les phénomènes électrocapillaires, Comptes rendus Paris, **114**, 657—659.

G. MEYER: Zur Theorie des Capillarelektrometers, Wied. Ann. **45**, 508—522.

PELLAT: Remarques au sujet des expériences de M. Gouy etc. Comptes rendus Paris, **114**, 164—165.

» Remarques au sujet de la dernière communication de M. Gouy etc., Comptes rendus Paris **114**, 464—465.

1893. LUGGIN: Ueber das Potential d. Metalle etc. Sitz. Ber. d. Wiener Akad. **102**, 913—926.

1894. BOUTY: Sur les capacités de polarisation, Chap. II. Capacités du mercure, Ann. de chim. et d. phys. /7/ **3**, 179—199 (vorläuf. Mitth. Comptes rendus **118**, 918—919 u. 1196—1198).

EXNER u. TUMA: Elektochemische Untersuchungen IV, Sitz. Ber. d. Wiener Akad. **103**, 845—872.

G. MEYER: Capillarelektrometer u. Tropfelektroden, Wied. Ann. **53**, 845—873.

ROTHMUND: Die Potentialdifferenzen zwischen Metallen u. Elektrolyten, Zeitschr. physik. Ch. **15**, 1—32.

SCHREBER: Zur Theorie des Capillarelektrometers, Wied. Ann. **53**, 109—134.

1895. BRUNHES: Sur l'effet d'une force électromotrice alternative sur l'électromètre capillaire, Comptes rendus Paris **120**, 613—615.

GOUY: Sur les propriétés électrocapillaires etc. Comptes rendus Paris **121**, 765—768.

LIETZAU: Zur Kenntniss d. Polarisationscapacität d. Quecksilbers, Wied. Ann. **55**, 338—360.

Digitized by Google

LUGGIN: Ueber die kapillarelektrischen Erscheinungen, Zeitschrift physik. Ch. **16**, 677—707.

1895. G. MEYER: Ueber die Potentialdifferenzen zwischen Metallen u. Flüssigkeiten, Wied. Ann. **56**, 680—699.

WIEDEBURG: Die Gesetze d. Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber, Wied. Ann. **54**, 64—83.

1896. S. MEYER: Ueber den Sitz der Potentialdifferenzen in Tropfelectroden etc. Sitz. Ber. d. Wiener. Akad. **105**, 139—160.

NERNST: Ueber Berührungselectricität, Beilage zu Wied. Ann. Bd. **58**, 16 Seiten.

WIEDEBURG: Ueber die Potentialdifferenzen zwischen Metallen u. Elektrolyten, Wied. Ann. **59**, 742—749.

1897. BEHM: Über die Vorgänge im Capillarelektrometer, Wied. Ann. **61**, 748—759.

GORDON: Ueber Messung der Polarisationscapacität, Wied. Ann. **61**, 1—29.

LUGGIN: Ueber die kapillarelektrischen Erscheinungen, Zeitschrift f. Elektroch. **4**, 282—289.

NERNST: Demonstration einiger kapillarelektrischen Versuche, Zeitschr. f. Elektroch **4**, 29—31.

WESTIEN: Transportabler Kapillarelektrometer etc. Zeitschr. f. Instrumentenkunde, **17**, 137—138.

1898. CARVETH: Single differences of potential, Journ. phys. chemistry **2**, 288—321.

NERNST u. BOSE: Ein experimenteller Beitrag zur osmotischen Theorie, Zeitschr. f. Elektroch. **5**, 233—235.

PALMÆR: Ueber die Wirkungsart d. Tropfelektroden, Zeitschr. f. physik. Ch. **25**, 265—283.

VANNI: Ueber eine neue Form des Kapillarelektrometers, Nuov. Cim. /4/, **7**, 393—395.

1899. G. MEYER: Ueber Tropfelektroden, Wied. Ann. **67**, 433—438.

PALMÆR: Chemischer Nachweis der Konzentrationsänderungen bei Tropfelektroden, Zeitschr. physik. Ch. **28**, 257—279.

1900. EINTHOVEN: Beitrag zur Theorie des Kapillarelektrometers, Arch. f. die ges. Physiologie, **79**, 1—25.

HERMANN u. GILDEMEISTER: Untersuchungen über die Eigenschaften u. die Theorie des Kapillarelektrometers, Arch. f. die ges. Physiologie **81**, 491—521.

NERNST: Ueber Elektrodenpotentiale, Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 253—257.

PALMÆR: Über einen Versuch zur Demonstration des elektrolytischen Lösungsdruckes, Zeitschr. f. Elektroch. **7**, 287—290.

ROTHÉ: Sur les différences de potentiel au contact entre le mercure et les chlorures de potassium et de sodium. Journ. dephys. [3], **9**, 543—545.

SMITH: Ueber die Natur d. elektrokapillären Phänomene. Zeitschr. physik. Ch. **32**, 433—476.

Digitized by Google

1901. Bernstein: Ein Versuch zur Theorie der Tropfelektrode, Zeitschr. f. physik. Ch. **38**, 200—204.

Gouy: Sur la théorie thermodynamique de la capillarité et de l'électrocapillarité, Journ. de phys. [3], **10**, 245—253.

Palmær: Ueber die kapillarelektrischen Erscheinungen, Zeitschrift physik. Ch. **36**, 664—680.

Rothé: Sur les fórces électromotrices de contact etc. Comptes rendus Paris **132**, 1478—1481.

1902. Ameluno: Methode zur Bestimmung d. Potentialdifferenz: Metall | Elektrolyt. Diss. Göttingen S. 14—45.

Billitzer: Elektrische Doppelschicht u. absolutes Potential, Zeitschr. f. Elektroch. **8**, 638—642.

Boley: Nouvel électromètre, Comptes rendus Paris **134**, 463—465.

Burch: Contributions to a theory of the capillary electrometer, Proc. Roy. Soc. London **70**, 221—226; **71**, 102—105.

Cottrell: Preliminary note on the theory of the Lippmann electrometer etc. Rep. Brit. Ass. Glasgow 548—549.

Houllevigne: Modèle commode d'électromètre capillaire, Journ. de phys. [4], **1**, 382—383.

van Laar: Ueber die Asymmetrie d. Elektrokapillarkurve, Zeitschrift f. physik. Ch. **41**, 386—398.

von Lerch: Oberflächenspannung u. Doppelschichte a. d. Grenzfläche zweier Lösungsmittel, Drudes Ann. **9**, 434—441.

Mathieu: Über d. Capillarität der Lösungen, Drudes Ann. **9**, 340—366.

L. Poincaré: Sur l'emploi de l'électromètre capillaire pour la mesure des différences de potentiel vraie etc., Comptes rendus Paris **134**, 527.

1903. Billitzer: Elektrische Doppelschicht u. absolutes Potential, Drudes Ann. **11**, 902—936.

» Ueber die Elektrizitätserregung durch die Bewegung fester Körper in Flüssigkeiten, Drudes Ann. **11**, 937—956.

» Eine Theorie der Kolloide u. Suspensionen, Zeitschr. physik. Ch. **45**, 307—330.

Boley: Nouveaux électromètres capillaires etc., Journ. de phys. [4], **1**, 784—788.

Christiansen: Kapillarelektrische Bewegungen, Drudes Ann. **12**, 1072—1079.

Gouy: Sur la fonction électrocapillaire I, Ann. d. chim. et d. phys. /7/ **29**, 145—241 [vorläuf. Mitth. Comptes rendus **131**, 255—258; 835—837; 939—942 1900].

Krüger: Ueber Polarisationskapazität, Zeitschr. physik. Ch. **45**, 1—74.

Kučera: Zur Oberflächenspannung von polarisiertem Quecksilber I u. II, Drudes Ann. **11**,529—560 u. 698—725.

Digitized by Google

Palmær: Ueber das absolute Potential d. Kalomelelektrode, Zeitschr. f. Elektroch. 9, 754—757.

Smith: A portable capillary electrometer, Phil. Mag. /6/ 5, 398—404.

1904. Bernstein: Berechn. d. Durchmesser der Moleküle aus kapillarelektrischen Versuchen, Drud. Ann. 14, 172—176.

Billitzer: Zur Theorie d. kapillarelektr. Erscheinungen I, II, Zeitschr. f. physik. Ch. 48, 513—548 (vorläuf. Mitth. Drudes Ann. 13, 827—835).

» Nachtrag, Zeitschr. f. physik. Ch. 49, 709—710.

Gundry: Ueber erzwungene Schwingungen eines polarisierbaren Quecksilbertropfens, Drud. Ann. 14, 590—601.

Krüger: Zur Theorie d. Elektrokapillarität etc. Nachr. d. Ges d. Wiss. Göttingen, Math. phys. Klasse S. 33—48.

Leukewitz: Untersuchungen über Kapillarität, Diss. Münster.

Rothé: Polarisation des électrodes à mercure, Ann. d. chim. et d. phys. [8], 1, 433—495.

Whitney & Blake: The migration of colloids. Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339—1387.

1905. Billitzer: Zur Theorie d. kapillarelektr. Erscheinungen III, Zeitschr. f. physik. Ch. 51, 167—192.

Christiansen: Über d. Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung u. Potentialdifferenz, Drudes Ann. 16, 382—397.

Goodwin u. Sosman: On Billitzer's method for determining absolute potential differences, Physical. Rev. 21, 129—146.

1906. Billitzer: Zur Bestimmung absoluter Potentialdifferenzen, Zeitschrift f. Elektroch. 12, 281—282.

Gouy: Sur la fonction électrocapillaire II, III, Ann. d. chim. et d. phys. /8/, 8, 291—363 u. 9, 75—139 (vorläuf. Mitth. Comptes rendus 132, 822—824; 133, 284—286 u. 1301—1303; 134, 1305—1307; 136, 653—654.

Nordmann: Sur les forces électromotrices de contact entre métaux etc., Comptes rendus Paris 142, 626—629.

Thiel: Elektrokapillarität als Erklärung der Bewegungen sich auflösender Kristalle auf Quecksilber, Zeitschr. f. Elektroch. 12, 257—259.

Vining: Contribution à l'étude des phénomènes électrocapillaires, Ann. d. chim. et de phys. /8/, 9, 272—288.

Tryckt den 15 april 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 39.

Zur Kenntnis der alkalischen Verdauung.

Von

HANS EULER.

Mitgeteilt am 13. Februar 1907 durch S. ARRHENIUS.

In der vorliegenden Mitteilung wird in Fortsetzung einer früheren Untersuchung[1] über die Spaltung von Glycylglycin durch Erepsin berichtet.

I. Zur chemischen Dynamik der alkalischen Verdauung.[2]

Die bereits (l. c.) mitgeteilten Versuche hatten ergeben, dass besonders die (Alkali-) Salze des Dipeptids der Erepsinspaltung unterliegen. Es ist nun zu fragen, ob dieser Umstand die einzige Ursache des Einflusses von Alkali auf die ereptische und tryptische Verdauung ist, oder ob die betreffenden Fermente ausserdem noch selbst von sehr geringen Mengen Hydroxylionen — etwa durch Salzbildung — aktiviert werden. In Konzentrationen von 0,1 g Mol | Liter aufwärts wirkt freies Alkali sicher hemmend sowohl auf Trypsin wie auf Erepsin, und zwar hauptsächlich infolge chemischer Zerstörung der Fermentsubstanz. Zunächst seien Versuche mit Pankreatin (Rhenania) und Trypsin (Merck) mitgeteilt, da der grösste Teil der Arbeiten über tryptische Verdauung mit diesen Präparaten angestellt worden sind.

[1] Dieses Archiv, Bd 2, N:o 31.

[2] Bis die Trypsin- und Erepsinwirkungen strenger geschieden bezw. charakterisiert sind und Anhaltspunkte über die Einheitlichkeit bezw. die Komponenten dieser Fermente vorliegen, dürfte es sich empfehlen die Wirkungen der beiden Fermente als »alkalische Verdauung» zusammenzufassen, unter genauen Angaben über Ursprung und Behandlung des Fermentpräparates, um sie der »sauren Verdauung» gegenüberzustellen. Unter »Verdauung» würde allgemein die fermentative hydrolytische Spaltung von Eiweisskörpern und deren Abbauprodukten zu verstehen sein.

Digitized by Google

Abgesehen von gelegentlich vorkommenden, besonders wirksamen Präparaten musste gewöhnlich 1 g. Pankreatin auf 100 cc Lösung verwendet werden. Es wurde folgendermassen gearbeitet:

4 g Pankreatin wurden mit 50—70 cc Chloroformwasser während 2 Stunden digeriert. Es bleibt ein beträchtlicher Teil ungelöst, von dem abfiltriert wurde. Das klare gelbliche Filtrat reagiert auf Indikatoren neutral.

Von den mit diesem Extrakt angestellten Versuchen seien folgende mitgeteilt. (Betreffs der Versuchsmethode und der Tabellen vergl. die vorhergehende Mitteilung).

1/20 n Glycylglycin, 1/40 n NaOH

0,33 g Glycylgl. + 25 cc 1/20 n NaOH + 10 cc Pankreatinextrakt in 50 cc.

Min.	spec. Leitfähigk. $\varkappa$	(a—x) 10^5	K
0	0.00550	236	—
25	533	219	0.00130
50	518	204	127
100	492	178	122
150	472	158	116
200	458	144	107
250	451	137	94
∞	314	0	—

1/20 n Glycylglycin, 1/40 NaOH

0,33 g Glycylgl. + 25 cc 1/20 n NaOH + 20 cc Pankreatinextrakt in 50 cc.

Min.	spec. Leitfähigk. $\varkappa$	(a—x) 10^5	K
0	0.00374	100	—
25	352	78,0	0.00432
37	343,7	69,7	424
77	325,5	51,5	374
110	317	43,0	333
∞	274	0	—

1/10 n Glycylglycin, 1/20 NaOH

0,66 g Glycylgl. + 25 cc 1/10 n NaOH + 10 cc Pankreatinextrakt in 50 cc.

Min.	spec. Leitfähigk. $\varkappa$	(a—x) 10^5	K
0	0.00458	101	—
24	445	88	0.00250
60	429 7	72.7	238
81	424,6	67,6	215
120	416,6	59,6	191
∞	357	0	—

Digitized by Google

Die Endwerte wurden dadurch ermittelt, dass den einzelnen Versuchen entsprechende Lösungen mit Glykokoll hergestellt und gemessen wurden; so betrug also beispielsweise das Leitvermögen einer Lösung, welche 0,375 g Glykokoll + 25 cc $^1/_{20}$ n NaOH + 10 cc Pankreatinextrakt in 50 cc enthielt, $\varkappa = 0{,}00314$. Dieser Wert erwies sich nach 18-stündigem Verweilen der Lösung im Thermostaten bei 37° konstant. Selbstverdauung des Extraktes störte also die Messung nicht.

Eine an Glykokoll und Natronlauge gleichkonzentrierte Lösung, welche keinen Pankreatinextrakt enthält, ergab $\varkappa = 0{,}00505$. Der Anfangswert ohne Anwesenheit von Pankreatinextrakt würde sein: $\varkappa = 0{,}00723$.

Wie hieraus ersichtlich bindet also der Pankreatinextrakt einen erheblichen Teil des anwesenden Alkalis, und da die Alkaliempfindlichkeit sich auch bei den Pankreatinversuchen als recht gross erwies (sie unterscheidet sich wenig von der in Tab. 1 meiner vorhergehenden Mitteilung angegebenen), so wirken die notwendigen Pankreatinmengen recht störend und die Anwendung von Extrakten käuflichen Pankreatins und Trypsins ist — wenn nicht aussergewöhnlich wirksame Präparate vorliegen — für physikalisch-chemische Studien an Peptiden nicht zu empfehlen.

Immerhin zeigen auch die mit Pankreatin angestellten Versuche dass von der Gültigkeit der Schütz'schen Regel bei der alkalischen Dipeptidverdauung nicht die Rede sein kann.

Um eventuell Anhaltspunkte bezüglich der in Pankreatinpräparaten wirksamen Substanz zu gewinnen, wurden dieselben analysirt. 5 g Pankreatin gaben 0,27 g Asche. Die Hauptmenge der Asche bestand aus Natriumpyrophosphat, welches wahrscheinlich aus Dinatriumphosphat beim Glühen gebildet worden war. Ausser Natrium enthielt die Asche geringe Mengen von Calcium und Magnesium, dagegen kein Eisen und ausser Phosphorsäure keine Mineralsäuren. In Rücksicht auf den nicht unbeträchtlichen Gehalt an Phosphorsäure wurde nun versucht, ob weitere Zusätze von Dinatriumphosphat die Wirksamkeit des Pankreasextraktes erhöhen. Für die Zymase hat bekanntlich E. Buchner Aktivierung durch Phosphorsäure nachgewiesen.

Es wurden also 50 cc einer Lösung, welche 0,33 g Glycylglycin, 0,04 g NaOH und 10 cc 4 %-igen Pankreasextrakt enthielt, mit 0,05 g Dinatriumphosphat versetzt. Der Phos-

Digitized by Google

phorsäuregehalt der Lösung wurde hierdurch etwa verdoppelt. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte sich indessen unverändert.

In diesem Zusammenhang kann erwähnt werden dass geringe Mengen der gewöhnlichen Bakteriengifte keine nennenswerte Wirkung auf die Geschwindigkeit der alkalischen Verdauung ausüben. Durch Zusatz von 0,05 g Sublimat, bezw. 0,06 g Formaldehyd, bezw. 0,05 g Cyankalium zu 50 cc Reaktionsflüssigkeit wurde die Spaltungsgeschwindigheit des Glycylglycins mit höchstens 10 % herabgesetzt.

Der Einfluss der Alkalinität erweist sich bei Enzymextrakten verschiedener Herkunft recht verschieden. Dies zeigen zum Beispiel folgende Versuche, welche mit Presssaft gekeimter Erbsen angestellt worden sind. Bei jedem Versuch befanden sich 10 cc Presssaft in 50 cc Lösung.

0,05 n Glycylglycin, 0,10 n NaOH.

Min.	Leitfähigkeit ϰ	(a—x) 10^5	K
0	0.00509	147	—
37	—	135	0.00057,5
75	496	129	55
110	—	124	52
275	472	105	48
∞	367	0	—

0,05 n Glycylglycin, 0,05 n NaOH.

Min.	Leitfähigkeit ϰ	(a—x) 10^5	K
0	0.00508	141	—
50	494	127	0.00090,5
76	488	121	87
100	483	116	85
250	457,5	90,5	77
∞	367	0	—

0,05 n Glycylglycin, 0,025 n NaOH.

Min.	Leitfähigkeit	(a—x) 10^5	K
0	0.00519	152	—
35	507	140	0.00103
73	496	129	098
105	489	122	090
276	462	95	074
∞	367	0	—

0.05 n Glycylglycin.

Min.	Leitfähigkeit	(a—x) 10^5	K
0	0.00509	140	—
40	508	139	0.000070
71	507,5	138,5	67
108	506,7	137,7	65
∞	369	0	—
—	—	—	—

Digitized by Google

Stellt man, wie folgt, die Anfangsgeschwindigkeiten der 4 Versuche zusammen:

Alkalikonzentration	0	0,025	0,05	0.10
Reaktionskonstante K × 10000	0,7	10,3	9,0	5,7

so zeigt sich das Optimum der Alkalinität bedeutend weniger ausgeprägt als bei den Versuchen mit Erepsinpulver.[1] Dies dürfte hauptsächlich darauf beruhen, dass durch den Presssaft der Erbsensamen der Alkaliüberschuss viel vollständiger neutralisiert wird als durch das aus Darmextrakt gewonnene Erepsinpulver.

Zieht man die Neutralisation des zu den Verdauungsfermenten zugesetzten Alkalis durch Substrat und Fermentextrakt in Betracht, so ergeben sich auch aus den Resultaten früherer Arbeiten erheblich kleinere Optimalkonzentrationen für freies Alkali als bisher angenommen wurde. Die grössten Konzentrationen hat A. KANITZ[2] aus den Versuchen von DIETZE berechnet, nämlich $^1/_{70}$—$^1/_{200}$ norm in Bezug auf Hydroxylionen. Die Versuche sind mit Fibrin angestellt; eine Annahme, wieviel Alkali gebunden war, läst sich kaum machen. Aus neueren Versuchen von BAYLISS[3] und von HEDIN[4] berechnen sich viel kleinere Optimalkonzentrationen des freien Alkalis, nämlich 0,0005—0,00005. Zweifellos ergab sich jedenfalls, dass die Optimalwirkung des oben untersuchten, pflanzlichen Erepsins in alkalischer Lösung auftritt. Die Literaturangaben über die beste Wirkung pflanzlicher, peptonspaltender Enzyme widersprechen sich bereits darin, ob die beste Wirkung in saurer oder alkalischer Lösung zum Vorschein kommt. So wirkt nach WEIS[5] und LINTNER[6] Malzenzym am besten in saurer Lösung, ebenso nach VINES[7] verschiedene erepsinhaltige Pflanzenextrakte und nach dem

[1] Gelatine, die in Lösung selbst ausgesprochen basische Eigenschaften zeigt, braucht bei der alkalischen Verdauung nicht den Zusatz freien Alkalis.
[2] Zeitschr. physiol. Chem. 37 [1902].
[3] Archives des Sciences biol. 11 [1904].
[4] Journal of Phys. 32, 468 [1905].
[5] Zeitschr. physiol. Chem. 31 [1900].
[6] Zeitschr. des ges. Brauwes. 25 [1902].
[7] Ann. of Bot. 17 u. 18 [1903, 1904].

Digitized by Google

gleichen Verfasser Hefeextrakt am besten in seiner natürlichen Acidität. WINDISCH u. a. nahmen für peptonspaltende Pflanzenenzyme die beste Wirkung in schwach alkalischer Lösung an.

Bereits aus den bis jetzt erwähnten Versuchen geht hervor, dass eine Aktivierung der Verdauungsenzyme durch Alkali nicht wahrscheinlich ist. Deutlicher zeigen dies noch die Versuche, welche mit einem kräftigen Erepsinpräparat, aus Glycerinextrakt frischer Schweinsdärme gefällt, erhalten wurden. Dieselbe ergänzen die Tab. 1 meiner oben zitierten Arbeit. (Siehe daselbst das Nähere über die Versuchsbedingungen und die Berechnungsweise.

0,1 n. Glycylglycin. 4 g Erepsinpulver in 100 cc Lösung.

Alkalikonzentration	0,035	0,04	0,05	0,06	0,075
Reaktionskonstante K × 1000	5,0	7,0	8,3	8,0	6,5

Das Optimum der Alkalinität liegt bei dieser Versuchsreihe etwas höher als bei meiner früher angegebenen, obwohl das Erepsinpulver in der gleichen Weise bereitet war, wie früher, und noch etwa 20 % kräftiger wirkte. Berücksichtigt man nur die Salzbildung des Glycylglycins, so berechnet sich die Optimalkonzentration des freien Alkalis zu 0,000025. Berücksichtigt man ausserdem die Salzbildung durch das Enzympräparat, so ergibt sich der Wert 0,000012.

Aus meinen Versuchen ziehe ich den Schluss, dass die alkalischen Verdauungsfermente selbst durch das Alkali nicht aktiviert werden. Vielmehr beschleunigen geringe Alkalikonzentrationen die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Neutralisation des Substrates, teils verhindern sie die Hemmung der Reaktionsgeschwindighet durch auftretende freie Spaltprodukte. Die Alkalisalze der Spaltungsprodukte beeinflussen nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit der Peptidspaltung nur unbedeutend.

Weitere Versuche wurden angestellt, um die Spaltung des Glycylglycins mit der Hydrolyse des Kaseins durch Erepsin zu vergleichen. Das Erepsinpräparat war in früher angegebener Weise aus Schweinsdarmextrakt hergestellt.

Digitized by Google

Kasein nach HAMMARSTEN wurde mit der äquivalenten Menge Natron (vergl. LAQUEUR u. SACKUR, Hofm. Beiträge 3 und Zeitschr. physik Chem. 41) versetzt. Die Natriumkaseinatlösungen wurden dann noch durch weiteren Alkalizusatz $^1/_{1000}$ normal gemacht.

50 cc dreier im Übrigen gleicher Lösungen enthielten 2, 4 und 8 cc einer klaren Erepsinlösung. Die Änderung der Leitfähigheit $\Delta\varkappa$ dieser Lösungen wurde direkt untersucht, nicht wie sonst, nach Verdünnung, und zwar bei 37°. Antiseptikum: Chloroform. Berechnet man die Resultate, wie oben für die Hydrolyse des Glycylglycins geschehen ist, nach der Formel für monomolekulare Reaktionen, so ergibt sich folgende Tabelle:

In 50 cc Lösung	2 cc Erepsinlösung			4 cc Erepsinlösung			8 cc Erepsinlösung		
Minuten	$\Delta\varkappa$	a—x	$K.10^4$	$\Delta\varkappa$	a—x	$K.10^4$	$\Delta\varkappa$	a—x	$K.10^4$
0	0	119	—	0	116	—	0	114	—
12	12,5	106,5	40	22	94	76	38,5	75,5	149
24	21	98	35	36	80	65	62	52	142
36	26	93	30	42	74	54	73	41	124
48	30	89	26	46	70	46			

Eine Berechnung obiger Zahlen nach dem Ausdruck $\frac{\Delta\varkappa}{\sqrt{t}}$, wie sie ARRHENIUS[1] für die Messungen von HENRI ausgeführt hat, liefert folgendes Bild:

In 50 cc Lös	2 cc Erepsinl.		4 cc Erepsinl.		8 cc Erepsinl.	
$\sqrt{t}$	$\Delta\varkappa$	$\frac{\Delta\varkappa}{\sqrt{t}}$	$\Delta\varkappa$	$\frac{\Delta\varkappa}{\sqrt{t}}$	$\Delta\varkappa$	$\frac{\Delta\varkappa}{\sqrt{t}}$
3,46	12,5	3,6	22	6,35	38,5	11,1
4,90	21	4,3	36	7,15	62	12,7
6,00	26	4,3	42	7,0	73	12,2
6,93	30	4,3	46	6,6		

[1] Immunochemie. Leipzig 1907. p. 53.

Digitized by Google

Die Hydrolyse des Kaseins und Dipeptids verläuft im Wesentlichen gleich. Bei den Kaseinversuchen tritt die Zerstörung des Enzyms in den Hintergrund gegenüber der Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Spaltprodukte, beim Glycylglycin ist das umgekehrte der Fall. Die Reaktionskoeffizienten K nehmen beim Kasein mit der Zeit stark ab, die Anfangsgeschwindigkeiten sind aber recht nahe proportional den Fermentkonzentrationen.

Erepinkonzentrationen:	2	4	8
K	40	76	149.

Für die Behandlung fermenthaltiger Lösungen wie die hier studierten als heterogene Systeme liegt also kein Grund vor.[1]

Bei Versuchen über den Alkalieinfluss auf die ereptische Hydrolyse des Kaseins wurde beobachtet, dass sich die Leitfähigkeit schwach alkalischer Kaseinatlösung auch ohne Fermentzusätze mit der Zeit ändert.

Deswegen wurden folgende Versuche angestellt:

1 g Kasein wurde in 50 cc verdünnter Natronlauge gelöst, und die Lösungen bei 37° im Thermostaten gehalten. Zu verschiedenen Zeiten wurden 5 cc dieser Lösung mit 10 cc Wasser gemischt, worauf die Leitfähigkeit dieser Mischung bei 18° gemessen wurde.

Natronlauge	0,02 n.	0,05 n.	0,10 n.	0,20 n.
Zeit in Stunden: 0	0,000370	0,00165	0,00470	0,01230
5	369	153		
20	366	136	353	115
48	365			
70		116	281	092
120	364			

[1] In Rücksicht auf die Fällungserscheinungen, welche bei manchen Kolloidpaaren auftreten, wurden eine Reihe von Versuchen sowohl mit tierischem als mit pflanzlichem Erepsin in der Weise angestellt, dass zu der fermenthaltigen, alkalischen Reaktionsflüssigkeit geringe Mengen (0,05—0,10 g) Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat und Eisenchlorid zugesetzt wurden. Die hierdurch verursachte Änderung der Alkalinität war im Voraus kompensiert worden. Es traten sofort die voluminösen Fällungen der entsprechenden Hydroxyde auf, eine *Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit* gegenüber zwei Kontrollversuchen *trat indessen nicht ein*. Ein Beweis gegen die Kolloidnatur des Erepsins ist dies natürlich nicht; die Versuche sagen nur, dass dieses Ferment durch die genannten Fällungen nicht adsorbiert wird. Bezügl. Adsorption von Trypsin vergl. HEDIN, Zeitschr. physiol. Chem. 50, 497 [1907].

Digitized by Google

Die Abspaltung von Phosphorsäure durch 1 % Soda haben PLIMMER und BAYLISS studiert. [Journ. of Phys. 33, 1906].

Die Hydrolyse des Kaseins durch Kochen mit starkem Alkali hat E. FISCHER[1] bezüglich der Spaltprodukte untersucht. Es soll versucht werden, ob durch diese sehr viel gemässigtere Hydrolyse, höhere Spaltprodukte isoliert werden können.

II. Über die Spaltung der Gruppe $R\text{-}CO\text{-}NH\text{-}R_1$.

Unter den chemischen Fragen, von deren Behandlung wir eine tatsächliche Aufklärung der fermentativen Hydrolyse zu erwarten haben, ist eine der nächstliegenden diejenige, welche konstitutiven Einflüsse die Spaltung der Gruppe R-CO-NH-R, bezw. die Geschwindigkeit dieser Spaltung bestimmen.

Es scheint mir ein wesentliches Problem, zu entscheiden, ob auch hier der bekannte Vergleich mit dem Schloss, welches nur von seinem specifischen Schlüssel geöffnet wird, zutrifft, oder ob es hier wesentlich Unterschiede in der *Geschwindigkeit* der Spaltung sind, welche sich beim Angriff der Karbamingruppe geltend machen.

Schon unter den Dipeptiden ist der Unterschied, mit welcher Erepsin auf dieselben einwirkt, recht erheblich. So habe ich (unter analogen Umständen) folgende Reaktionskonstanten gefunden:

Alanylglycin: 1000 K =	58,4
Leucylglycin:	13,1
Glycylglycin:	7,0

Eine Spaltung der Hippursäure durch Schweinsdarmextrakte habe ich bis jetzt nicht nachweisen können, trotzdem die Versuche vielfach in Hinsicht auf Alkalinität variiert wurden. Versuche mit Acetylglycin sind im Gang.

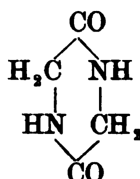
Die rein chemische Hydrolyse der Karbamingruppe ist bis jetzt noch sehr wenig studiert. Es wäre hier OSTWALDS Untersuchung über die Zerlegung des Acetamids zu erwähnen. Ferner hat E. FISCHER[2] die Geschwindigkeit der Spaltung des d-Alanyl-d-Alanins durch Salzsäure gemessen. Konstitu-

[1] Zeitschr. physiol. Chem. 35 227. [1902].
[2] Ber. d. d. chem. Ges. 39. 466. 1906.

Digitized by Google

tive Beziehungen über die Spaltungsgeschwindigkeit der Karbamingruppe sind noch gar nicht bekannt.

Bekanntlich wird nach der Vorschrift von E. FISCHER und FOURNEAU das Glycylglycin aus Glycinanhydrid = Diketopiperazin durch Hydrolyse mit starker Salzsäure dargestellt. Das Diketopiperazin enthält zwei vollständig gleiche Gruppen -CO-NH-, wie die Konstitutionsformel zeigt:



Es schien mir von Interesse zu untersuchen, wie die Angreifbarheit der Karbamingruppen des Glycylglycins durch die Ringbildung modifiziert wird.

Es zeigte sich aber, dass der Ring schon durch verdünntes Alkali leicht gesprengt wird, wobei das Natriumsalz des Glycylglycins entsteht.

Folgender Versuch gibt eine Vorstellung von der Geschwindigkeit der Reaktion:

0,10 n Glycinanhydrid, 0,10 NaOH 37°.

Minuten	(Alkali)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	∞
Leitfähigkeit 1000 $\varkappa$	271	204	178	163	152	143	136	131	127	124	121	82

Während der Reaktion wird das katalysierende Alkali vom gebildeten Glycylglycin gebunden, wodurch die Geschwindigkeit mit der Zeit stark abnimmt. Indessen sind die Anfangsgeschwindigkeiten proportional den Konzentrationen des anwesenden (dissoziierten) Natriumhydroxyds. Diese Spaltung, welche sich durch die Änderung der Leitfähigkeit leicht verfolgen lässt, kann deswegen an Stelle der Estersaponifikation zur Bestimmung der Konzentration von Hydroxylionen verwendet werden. Ein Vorteil gegenüber der Saponifikation ist der mässig rasche Verlauf der Glycylglycinbildung.

Sehr erheblich langsamer wird das Glycinanhydrid durch Salzsäure gespalten, wie z. B. folgender Versuch zeigt:

Digitized by Google

0,10 n. Glycinanhydrid,
0,10 n. HCl.

Zeit in Stunden	x (37°)	Δ x
0	0,00519	—
6	437	82
40	367	152
64	324	195
∞	143	376

Wie bei der Einwirkung des Alkalis nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark mit der Zeit ab, da die katalysierende Salzsäure durch das auftretende Spaltprodukt gebunden wird.

Im Übrigen ist die Reaktion analog der Hydrolyse eines Esters oder des Rohrzuckers durch eine Mineralsäure.

Was ich aber hier hervorheben möchte ist der Umstand, dass sich im vorliegenden Fall die Salzbildung zwischen Glycinanhydrid und Salzsäure messen lässt. Die Dissoziationskonstante des Glycinanhydrids als Base beträgt nach Versuchen, welche an anderer Stelle näher mitgeteilt werden, bei 18°: $1,8 \cdot 10^{-15}$. Die Salzbildung erfolgt zweifellos in einer Karbamingruppe. Vor längerer Zeit habe ich zu zeigen versucht, dass Katalysatoren durch Vermehrung der aktiven Moleküle der reagierenden Substanz wirken, und insbesondere angegeben, dass bei der Hydrolyse des Rohrzuckers und der Ester durch Säuren die Vermehrung der aktiven Moleküle durch Salzbildung zwischen Ester und Säure erfolgt. Der Sauerstoff der Karboxylgruppe wird dabei vierwertig.

In den genannten Fällen hat die Salzbildung aber nicht direkt nachgewiesen werden können, da Salzsäure in mässigen Konzentrationen den Ester bezw. den Rohrzucker zu schnell spaltet. Glycinanhydrid scheint dagegen ein sehr geeignetes Material zum Studium der katalytischen Hydrolyse zu sein.

Digitized by Google

III. Die alkalischen Verdauungsenzyme in keimenden Samen.

Um zu erfahren wie die Mengen dieser Enzyme sich während der Keimung von Samen verändern, wurden Erbsen in verschiedenen Stadien der Keimung untersucht.

Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt: Eine grössere Quantität Erbsen wurden einen Tag lang in Wasser gequellt und dann bei Zimmertemperatur zum Keimen ausgelegt. Nach einem weiteren Tage wurde der erste Versuch angestellt[1] und dann folgten weitere Versuche in zweitägigen Zwischenräumen. Jedesmal wurden 100 Erbsen von der Plumula und dem Würzelchen befreit, die Cotyledonen gewogen, mit reinem trockenen Sand, wenig Thymol und 5 cc Wasser verrieben und in einer kräftigen Differentialpresse gepresst. Das Gewicht des Presssaftes erwies sich wie das der Cotyledonen selbst während der ganzen Versuchsserie innerhalb eines Grammes konstant und zwar lieferten die 100 Erbsen 30 g Cotyledonen und diese 19 g Presssaft. Versuche mit gleichen Mengen Presssaft sind also direkt miteinander vergleichbar. Derselbe enthielt bedeutende Mengen Stärke, welche durch kräftiges Zentrifugieren abgeschieden wurden. Der so gewonnene Presssaft wurde auf seine Fähigheit Glycylglycin zu spalten untersucht. Bezüglich der Versuchsanordnung verweise ich auf die vorhergehende Mitteilung p. 3.

Tage d. Keimung	Reaktions-konstante
3	0,0040
5	0,0044
9	0,0035

Tage d. Keimung	Reaktions-konstante
2	0,0044
4	0,0039
6	0,0042
8	0,0037
10	0,0035

Aus dieser Versuchen geht hervor, dass von eingetretener Keimung an bis zu dem Stadium an dem die Seitenwurzeln

[1] Das Würzelchen war noch nicht sichtbar.

Digitized by Google

schon ausgewachsen waren, also im Verlauf von 10 Tagen, die Menge des peptidspaltenden Fermentes nahezu konstant war. Man kann also schliessen, dass die Fermentsubstanz nicht in dieser Zeit gebildet wird und wahrscheinlich auch nicht in den beiden vorhergehender Tagen,[1] sondern sich bereits im ruhenden, keimungsfähigen Samen vorfindet; ob als aktives Ferment oder als Proenzym wird durch meine Versuche nicht entschieden.

Dieses Resultat erhielt ich übereinstimmend in zwei unabhängigen Versuchsreihen.

Soweit mit anderen Enzymen derartige Versuche angestellt sind, haben sie das entgegensetzte Resultat geliefert, nämlich die Bildung der Enzyme während der Keimung. Ich erwähne hier nur die besonders eingehende Untersuchung von FR. WEIS über das proteolytische Enzym des Malzes. Im ungekeimten Gerstenkorn nimmt WEIS ein Proenzym an; wärend der Keimung fand WEIS die ersten drei Tage keine proteolytische Wirkung, erst am 4 Tage setzte dieselbe stark ein und erreichte am 6 Tage ihr Maximum.

Die zu dieser Untersuchung erforderlichen Apparate, Zentrifuge, Mahlmaschine und Differentialpresse verdanke ich der Stiftung »Lars Hiertas Minne».

[1] Dies soll noch näher untersucht werden.
[2] Zeitschr. physiol. Chem. 31, 79 [1900].



Tryckt den 22 april 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

ARKIV FÖR KEMI, MINERALOGI OCH GEOLOGI.
BAND 2. N:o 40.

Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Uppsala.

Quantitative Untersuchungen über die elektrische Kolloidsynthese.

Von

THE SVEDBERG.

Mit 30 Textfiguren.

Mitgeteilt am 13. Februar 1907 durch O. WIDMAN und KNUT ÅNGSTRÖM.

Einleitung.

Stellt man zwischen zwei Stücken eines beliebigen Stoffes, die sich in einer Flüssigkeit befinden, eine elektrische Entladung her, so werden dieselben in mehr oder weniger energischem Grade zerstäubt. Diese Erscheinungen sind zuerst von denjenigen, die sich mit dem Studium des Lichtbogens beschäftigt haben, gelegentlich beobachtet und in diesem Zusammenhange vielmals erwähnt worden. An diese Beobachtungen anknüpfend, machte BREDIG[1] die wichtige Entdeckung, dass bei genügender Reinheit des Mediums (Wasser) die Zerstäubungsprodukte gewisser Metalle dauernd suspendiert d. h. kolloidal »gelöst» erhalten werden können. In früheren Mitteilungen[2] habe ich gezeigt, wie diese elektrische Kolloidsynthese durch zweckmässige Abänderungen der Versuchsbedingungen (Anwendung von Kondensatorentladungen etc.) viel günstiger ausfällt, und habe dieselbe zu einer allgemeinen Methode zur Darstellung kolloidaler Lösungen ausgearbeitet.

[1] Zeitschr. angew. Chem. 1898, 951; Zeitschr. phys. Chem. 32. 127 (1902).
[2] Dieses Arkiv 2 N:r 14 (1905); N:r 21 (1906).

Digitized by Google

Wenn auch die Aufgabe, die ich mir einst gestellt hatte: »die Herstellung der kolloidalen Lösung eines beliebigen Metalles in möglichst verschiedenen Medien», da mit alsgelöst zu betrachten war, so schien mir jedoch eine genaue quantitative Untersuchung der Metallzerstäubung in Flüssigkeiten und der dabei in mehr oder weniger hohem Grade auftretenden Zersetzung des Mediums in ihrer Abhängigkeit von den elektrischen Konstanten des Entladungskreises, von dem Elektrodenmaterial etc. sehr wünschenswert.

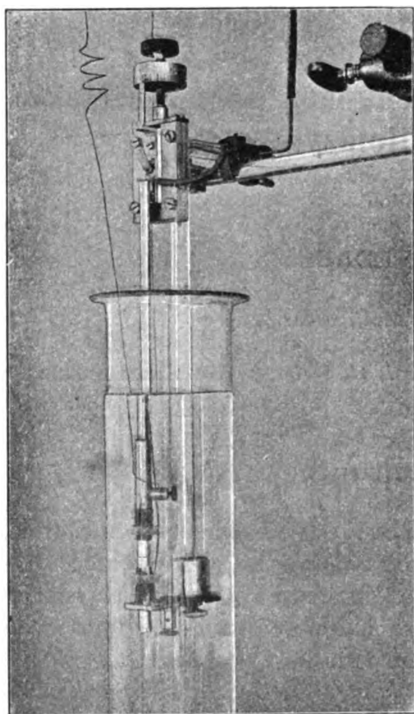


Fig. 1.

Nicht unbedeutende Schwierigkeiten stellen sich jedoch einer derartigen Arbeit entgegen. Der Gleichstromlichtbogen ist besonders bei niederer Elektrodenspannung zu quantitativen Untersuchungen dieser Art kaum geeignet, da ausser der eigentlichen Zerstäubung auch gröbere Zerteilung, Verschweisung und Schmelzen der Elektroden auftreten, was die Messungen in hohem Grade erschwert. Das höchste mir zur Verfügung stehende konstante Potential war 440 volt. Bei den hohen Potentialen der Entladungen des durch ein Induktorium erregten Kondensatorkreises sind die thermischen und elektrischen Verhältnisse im Funken sehr verwickelt und die Konstanz der Erscheinungen im allgemeinen recht unbefriedigend. Andererseits schien es mir aber besonders verlockend, eben die von mir bei der Herstellung kolloidaler Lösungen benutzten Kondensatorentladungen genauer zu untersuchen, um dadurch zu einem wohldefinierten Optimum der Versuchsbedingungen

Digitized by Google

zu gelangen und zugleich Aufschlüsse über die sehr in die Augen fallende verschiedene »kathodische Härte» der Metalle zu erhalten.

Erste Messungsreihe.

Bei quantitativen Untersuchungen über die Zerstäubung konnte natürlich das von mir zum Zwecke der bequemen Darstellung kolloidaler Lösungen angegebene Verfahren [1] mit einer Schicht von Metallteilchen nicht beibehalten werden. Ich liess vielmehr einen »Eintauchfunkenmikrometer», anfertigen, der ganaue Elektrodenwägungen bei möglichst konstanter Funkenlänge auszuführen gestatten sollte.

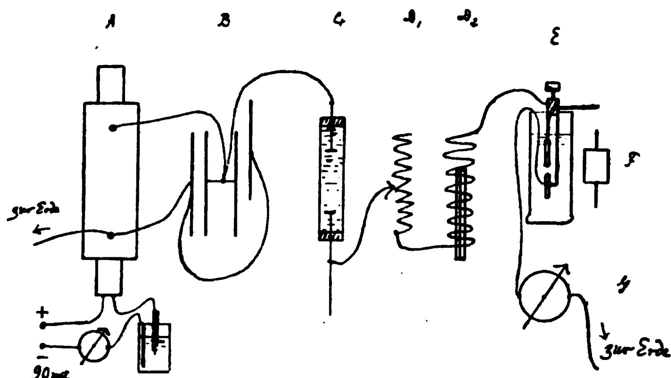


Fig. 2.

Die Konstruktion des Instruments [2] ist aus Fig. 1 zu ersehen.

Die Anordnung der Apparate ist aus nebenstehender Fig. 2 zu ersehen.

A ist ein Induktorium (15 cm. Schlagweite), B zwei Kondensatoren (der eine variabel), C ein elektrolytischer Widerstand, D_1 und D_2 zwei variable Selbstinduktionsspulen (die eine mit verschiebbarem Eisenkern), E der Funkenmikrometer, F ein rotierender Spiegel, G ein Hitzdrahtampèremeter. Um möglichst grosse Energiemengen zu erhalten, wurde das Induktorium mit Wehneltunterbrecher bei einer Primärspannung von 90 volt betrieben. Die 1 mm starke Platinanode des

[1] Ber. d. Deutsch chem. Ges. 38. 3616 (1905).

[2] Es wurde nach meinen Angaben von dem hiesigen Universitätsmechaniker J. L. Rose zu meiner vollen Zufriedenheit ausgeführt.

Digitized by Google

Unterbrechers war in eine Glasspitze verschiebbar eingeführt, die alle zwei Stunden erneuert wurde. Da ausserdem die primäre Stromstärke durch Verschieben des Platinstiftes auf gleichen Wert gebracht werden konnte, so blieb die Unterbrechungszahl ziemlich konstant. Induktorium und Unterbrecher waren ohne Vorschalt- oder Regulierwiderstände direkt an die Dynamomaschine (90 Volt) angeschlossen. Die Kondensatoren (B) waren zwei leidener Flaschen, die eine mit veränderlicher äusserer Belegung. Als elektrolytischer Widerstand (c) wurde entweder Zinksulfatwasserlösung zwischen amalgamierten Zinkelektroden (kleiner Widerstand) oder Jodkadmiumamylalkohollösung zwischen amalgamierten Kadmiumelektroden (grosser Widerstand) benutzt. Von den beiden Selbstinduktionsspulen war die eine (D_1) ein gewöhnlicher Regulierwiderstand mit vielen Windungen (900Ω), die andere als Drosselspule hergestellt. Der Hitzampèremeter wurde mit Gleichstrom unter Beihilfe eines Präzisionsmilliampèremeters (SIEMENS u. HALSKE) geeicht.

Die Eichung des Funkenmikrometers geschah derart, dass in Intervallen von je fünf Umdrehungen der Wert einer Umdrehung bestimmt wurde. Es ergab sich:

1 Umdreh. = 0,518 mm.
1 » = 0,522 »
1 » = 0,528 »
1 » = 0,518 »
also im Mittel = 0,522 », oder da die Trommel mit 50 Teilstrichen versehen war

1 mm = 0,0096 Skalenteile.

Als Elektroden dienten leicht auswechselbare zylindrische Stäbe von 5,6 mm. Diameter.

In dieser ersten Versuchsreihe wurde die Zerstäubung einfach in ihrer Abhängigkeit von der effektiven Stromstärke

$$i_{eff} = \frac{1}{\tau} \sqrt{\int_0^\tau i^2 \, dt}$$

im Entladungskreise untersucht.

Die Stromstärke konnte durch Veränderung des Ohmschen Widerstandes und des Selbstinduktionskoëfficients im Schwingungskreise passend reguliert werden. Der variable Kondensator wurde konstant derart eingestellt, dass bei Minimum

Digitized by Google

des Selbstinduktionskoëfficients und des Ohmschen Widerstandes ein Maximum des Stromeffekts laut nachstehender Formel erhalten wurde:

$$i = \frac{E_0}{LC\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L}}} e^{-\frac{R}{2L}t} \sin\left(t\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L}}\right),$$

wo

C die Kapazität des Entladungskreises
L den Selbstinduktionskoëfficient
R den Ohmschen Widerstand
E_0 die Anfangsladung des Kondensators
t die Zeit

bedeuten.

Die Masse des gebildeten Kolloids wurde durch Wiegen der Elektroden vor und nach jedem Zerstäubungsversuche bestimmt. Das Konstanthalten der Funkenlänge bietet eine gewisse Schwierigkeit. In Folge der Zerstäubung verkürzen sich nämlich die Elektroden, was eine Verlängerung der Funkenstrecke und eine veränderte Zerstäubung bewirkt. Diese Verkürzung wurde deshalb bei jeder zur Verwendung kommenden Stromstärke bestimmt und eine Korrektion in der Weise angebracht, dass in kleinen Intervallen während der Zerstäubung eine der Verkürzung entsprechende Näherung der Elektroden mit Hilfe der Mikrometerschraube ausgeführt wurde. Die Funkenlänge konnte in dieser Weise bis auf ± 0,02 mm konstant gehalten werden.

1. Entladungsform oscillatorisch (mit dem rotierenden Spiegel kontrolliert).

Funkenlänge = 0,50 ± 0,02 mm.
primäre Stromstärke = 10 amp.
Medium Aethyläther.

Die Metalle waren in möglichst reinem Zustande von Kahlbaum bezogen.

Es bedeuten

i_{eff} die effektive Stromstärke in Ampère
τ die Zerstäubungszeit in Minuten
m die Masse des zerstäubten Metalles in gr.

Digitized by Google

Tab. I.

Zink		
ieff	τ	m
0,20	5	0,0043
»	»	0,0040
»	»	0,0042
0,30	5	0,0077
»	»	0,0080
»	»	0,0075
»	»	0,0077
0,40	5	0,0133
»	»	0,0121
»	»	0,0120
»	»	0,0160
»	»	0,0100
»	»	0,0130
»	»	0,0025
»	»	0,0027
»	»	0,0026
»	»	0,0028
0,43	2	0,0068
0,50	5	0,0210
»	»	0,0220
»	3	0,0106
»	1	0,0044
»	»	0,0039
»	»	0,0039
»	»	0,0043
»	»	0,0048
»	»	0,0045
»	»	0,0032
0,60	10	0,0451
»	5	0,0260

Tab. II.

Zink		
ieff	τ	m
0,60	5	0,0220
»	3	0,0161
»	2	0,0088
»	5	0,0230
»	3	0,0141
»	1	0,0044
0,70	3	0,0170
»	2	0,0121
»	»	0,0135
»	»	0,0123
»	»	0,0101
»	»	0,0127
0.80	5	0,0390
»	2	0,0155
»	»	0,0152
»	»	0,0154
»	»	0,0151
»	1	0,0078
0,90	5	0,0457
»	4	0,0350
»	3	0,0253
»	2	0,0175
»	»	0,0135
»	»	0,0184
1,00	3	0,0262
»	2	0,0184
»	»	0,0180
»	»	0,0180
»	»	0,0178
»	5	0,0470

Digitized by Google

Tab. III.

Zink		
i_{eff}	τ	m
1,10	2	0,0170
»	»	0,0171
»	»	0,0173
»	»	0,0191
»	»	0,0178
1,20	2	0,0182
»	»	0,0182
»	»	0,0183
»	»	0,0188
»	»	0,0186
1,30	5	0,0490
»	»	0,0460
»	2	0,0185
»	»	0,0184
»	»	0,0186
»	»	0,0184
»	»	0,0184
1,40	2	0,0194
»	»	0,0187
»	»	0,0193
»	»	0,0198
»	»	0,0197
»	»	0,0197
1,50	3	0,0340
»	2	0,0201
»	»	0,0201
»	»	0,0200
»	»	0,0186
»	»	0,0204
»	»	0,0175

Tab. IV.

Zink		
i_{eff}	τ	m
1,60	5	0,0440
»	»	0,0420
»	»	0,0420
»	»	0,0430
»	2	0,0223
»	»	0,0210
»	»	0,0195
»	»	0,0204
»	»	0,0213
»	»	0,0174
1,70	2	0,0205
»	»	0,0198
»	»	0,0205
»	»	0,0177
»	»	0,0175
»	»	0,0199
1,80	2	0,0211
»	»	0,0212
»	»	0,0211
»	»	0,0201
»	»	0,0187
2,00	5	0,0580
»	2	0,0184

Digitized by Google

Tab. V.

Kadmium		
ieff	τ	m
0,20	5	0,0115
»	3	0,0066
»	2	0,0043
0,30	3	0,0102
»	»	0,0101
»	2	0,0069
»	»	0,0067
»	»	0,0068
0,40	2	0,0095
»	»	0,0096
»	»	0,0095
»	»	0,0092
»	»	0,0102
0,50	2	0,0141
»	»	0,0146
»	»	0,0145
»	»	0,0143
»	»	0,0157
0,60	2	0,0171
»	»	0,0176
»	»	0,0176
»	»	0,0175
»	»	0,0172
0,70	2	0,0210
»	»	0,0214
»	»	0,0207
»	»	0,0208
»	»	0,0211
0,80	4	0,0524
»	2	0,0286

Tab. VI.

Kadmium		
ieff	τ	m
0,80	2	0,0295
»	»	0,0295
»	»	0,0284
0,90	2	0,0338
»	»	0,0326
»	»	0,0329
»	»	0,0328
»	»	0,0321
1,00	2	0,0348
»	»	0,0347
»	»	0,0335
»	»	0,0374
»	»	0,0361
1,10	2	0,0360
»	»	0,0377
»	»	0,0371
»	»	0,0361
»	»	0,0371
1,20	2	0,0368
»	»	0,0372
»	»	0,0362
»	»	0,0373
»	»	0,0364
1,30	2	0,0368
»	»	0,0401
»	»	0,0385
»	»	0,0395
»	»	0,0395
1,40	2	0,0400
»	»	0,0392

Digitized by Google

Tab. VII.

Kadmium		
ieff	τ	m
1,40	2	0,0377
»	»	0,0375
»	»	0,0386
1,50	2	0,0433
»	»	0,0385
»	»	0,0417
»	»	0,0388
»	»	0,0375
1,60	2	0,0404
»	»	0,0406
»	»	0,0405
»	»	0,0399
»	»	0,0400
1,70	2	0,0456
»	»	0,0442
»	»	0,0442
»	»	0,0430
»	»	0,0431
1,80	2	0,0412
»	»	0,0385
»	»	0,0413
»	»	0,0385
»	»	0,0407

Tab. VIII.

Blei.		
ieff	τ	m
0,40	2	0,0202
»	»	0,0225
»	»	0,0202
»	»	0,0210
»	»	0,0225
0,50	2	0,0300
»	»	0,0284
»	»	0,0276
»	»	0,0296
»	»	0,0303
0,60	2	0,0374
»	»	0,0355
»	»	0,0375
»	»	0,0352
»	»	0,0356

Trotz der recht grossen Versuchsfehler geben diese Messungen ein ziemlich gutes Bild von der Beziehung zwischen i_{eff} und m. In nachstehendem Diagramm (Fig. 3) sind die Werte von m als Ordinaten und die von $\overline{i_{eff}}^2 = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau i\,dt$ als Abscissen eingetragen. Diese letzte Quantität ist der Energie des Stromes proportional und es ist ja wahrscheinlich, dass die Beziehung zwischen Zerstäubung und Energie sich am einfachsten gestalten wird.

Digitized by Google

Die Zerstäubung wächst bei kleinen Stormstärken i_{eff}^{2} proportional und dann langsamer, um sich schliesslich, wie es scheint, einem endlichen Grenzwert asymtotisch zu nähern.

Durch Überschreiten des Grenzwiderstandes wurde die Entladung in die intermittierende Phase überführt. Der Ge-

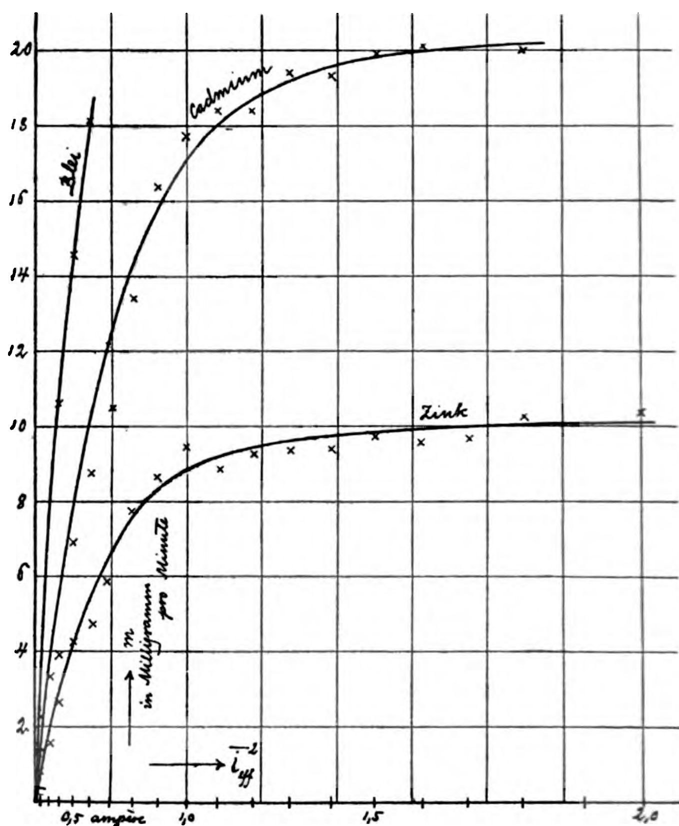


Fig. 3.

wichtsverlust der Kathode war jetzt grösser als derjenige der Anode.[1] Da Polwechsel oft eintraten, wurde zur Kontrolle ein kleiner Apparat, bestehend aus zwei in verdünnter Schwefelsäure eingetauchten Platindrähten, in den Entladungskreis eingeführt. Die dickere Gashülle bei der Kathode zeigte die Stromrichtung an.

---

[1] Vergl. G. BREDIG, Anorganische Fermente.

Digitized by Google

Folgende Zahlen wurden auf diese Weise erhalten.

2. Entladungsform intermittent
Funkenlänge = 2,0 mm
primäre Stromstärke = 10 ampère
Medium Aethyläther
i_{eff} = 0,10 ampère
τ = 10 min.

Tab. IX.

Zink		
Gewichtsänderung der Kathode	Gewichtsänderung der Anode	Stromrichtung.
0,0016	0,0009	konstant
0,0014	0,0010	»
0.0012	0,0009	»
0.0016	0,0011	»
0,0018	0,0015	»
0,0010	0,0010	wechselnd
0,0007	0,0008	»

Der Übergang in die intermittierenden Entladungsform wurde mit Hilfe des rotierenden Spiegels beobachtet. Fig. 4 zeigt das Aussehen des Funkens.

Funkenbild bei oscillatorischer Entladung.



Funkenbild bei intermittierender Entladung



Fig. 4.

Die Farbe des Funkens war bei der oscillatorischen Entladung bläulichgrün, bei der intermittierenden Entladung dagegen gelblich. Eine spektroskopische Untersuchung zeigte, dass im ersten Falle hauptsächlich das Linienspektrum des Elektrodenmetalles, im zweiten dagegen ein kontinuierliches

Digitized by Google

Spektrum (Kohlenstoff ?) zum Vorschein kommt. Die Zersetzung des Mediums war in der Tat bei der intermittierenden Entladung bedeutend grösser.

Zweite Messungsreihe.

(Oscillatorische Entladungen.)

Um die Versuchsfehler herabzudrücken und die Zerstäubung der Elektroden und Zersetzung des Mediums genauer studieren zu können, wurden Verbesserungen in der Versuchs-

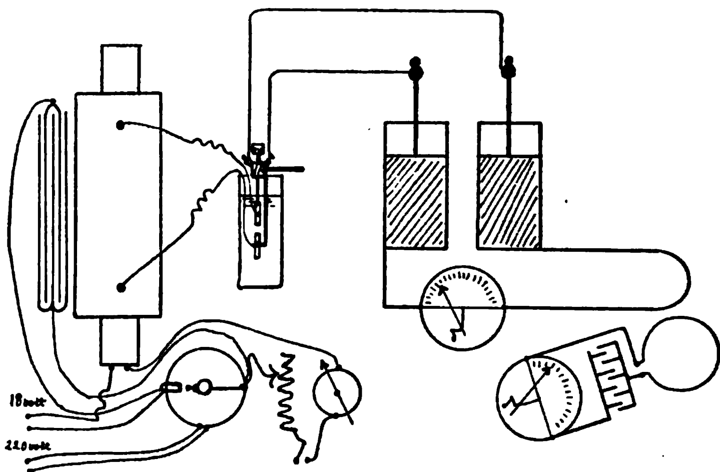


Fig. 5.

anordnung vorgenommen. Das Hauptgewicht wurde auf erhöhte Konstanz der Entladungen gelegt.

Statt des kleineren (15 cm) Induktoriums wurde ein grösseres von 45 cm Schlagweite mit starkem Draht in Sekundärwickelung speziell für diesen Zweck von Hans Boas, Berlin, gebaut. Die Stromquelle war eine Akkumulatorenbatterie von 18 volt (bei einigen Versuchen wurde ein rotierender Umformer 220→70 volt benutzt). Als Unterbrecher wählte ich einen Quecksilberunterbrecher mit intermittierendem Strahl in der neulich von Boas gegebenen Form. Die Umlaufzahl des Motors konnte mit Hilfe eines Regulierwiderstandes verändert und an einem fest angebrachten Tachometer direkt abgelesen

Digitized by Google

werden. Die Unterbrechungszahl war 2 für jede Umdrehung. Mit diesem Unterbrecher, der sogar bei den hohen Umlaufzahlen 5,000—6,000 pro Minute vorzüglich funktionierte, konnte eine bestimmte Unterbrechungszahl konstant gehalten und genau reproduziert werden. Die folgende Bestimmungen sind sämtlich mit der Unterbrechungszahl 140 pro sek. ausgeführt.

Der Schwingungskreis setzte sich aus dem Funkenmikrometer, zwei leidener Flaschen und einem Hitzdrahtampèremeter zusammen (siehe Fig 5). Zwischen A und B konnten Selbstinduktionsspulen oder Widerstände eingeschaltet werden. Die Verbindungen waren aus 2 mm dicken Kupferdrähten hergestellt und das ganze System mit Ebonitstütze gut isoliert. Die benutzten Hitzdrahtampèremeter (von HARTMANN & BRAUN, Frankfurt a. Main) waren ganz in Isoliergehäuse eingebaut. Um den Einfluss des Induktoriums auf den Schwingungskreis bezüglich Schwingungszahl, Dämpfung etc. zu vermindern, waren die Zuleitungsdrähte von den Sekundärklemmen des Induktoriums in üblicher Weise möglichst nahe an die Funkenstreke angelegt. Zur Bestimmung der Schwingungszahl mit der Dämpfung im Schwingungskreise wurde ein Wellenmesser vom Typ der »Gesellschaft für drahtlose Telegraphie» benutzt.[1] Der Apparat bestand in diesem Falle aus einem variablen Petroleumkondensator, drei auswechselbaren Selbstinduktionsspulen und einem Hitzdrahtampèremeter. Der Hauptschwingungskreis wirkte stets in extrem loser Koppelung auf den Wellenmesser.

Instrumentalkonstanten.

Der Wellenmesser.

Der variable Kondensator des Wellenmessers wurde bei verschiedenen Einstellungen in der Wheatstone'schen Brücke mit einem Kapazitätsetalong von I. CARPENTIER, Paris, verglichen.

Es ergab sich, wenn α den Drehungswinkel, C die entsprechende Kapazität bedeuten:

[1] Vergl. ZENNECK Elektromagnetische Schwingungen S. 610.

Digitized by Google

Tab. X.

α^0	C. 10^5 mikrofarad
0	8,163
30	14,090
60	21,663
90	29,245
120	37,045
150	44,847
180	51,651

Die Selbstinduktionskoëffizienten der Spulen wurden durch Rechnen mit Hilfe nachstehendez Formel[1] ermittelt:

$$L = 2Nl\left[\left(1+\frac{h^2}{32r^2}\right)\ln\frac{8r}{\sqrt{h^2+d^2}}-y_1+\frac{h^2}{16r^2}\cdot y_2\right]+ \\ +\ln g/d - D$$

so auch der Selbstinduktionskoëffizient der Zuleitungen.

Es ergab sich:

$L_{zuleit} = 30.\ 10^{-8}$ Henry.

$L_I = 104.\ 10^{-8}$ Henry.

$L_{II} = 810{,}8.\ 10^{-8}$ Henry.

$L_{III} = 2112{,}6.\ 10^{-8}$ Henry.

Der Widerstand des Wellenmessers betrug 2,39 Ω.

Der Hauptschwingungskreis.

Als Kapazitäten kamen drei Paare leidener Flaschen zur Verwendung. Um möglichst symmetrische Verhältnisse zu erhalten, waren die beiden Flaschen c′, c″ in jedem Paare seriengeschaltet wie es aus Fig. 5 zu ersehen ist. Die Kapazität c eines Paares ist also durch die Beziehung

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c'} + \frac{1}{c''} \text{ gegeben}$$

$$\text{also } c = \frac{c'\,c''}{c' + c''}$$

Mit Kapazität eines Flaschenpaares werde ich diesen Ausdruck bezeichnen. Die Kapazitäten der Flaschenpaare und

[1] Siehe ZENNECK, Elektromagn. Schw. S. 997—98.

Digitized by Google

der Selbstinduktionskoëffizient (L_1) des Schwingungskreises wurden folgenderweise bestimmt.

Die Flaschenpaare c_1, c_2, c_3 wurden mit L_1 und zwei bekannten Selbstinduktionsspulen L_2, L_3 im Hauptschwingungskreise verschiedenartig kombiniert und jedesmal mit dem Wellenmesser in Resonanz gebracht. Es ergiebt sich so eine Reihe von simultanen Gleichungen zur Bestimmung von L_1, c_1, c_2, c_3. Die Genauigkeit ist von der Gültigkeit der THOMSON'schen Formel

$$n = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$

abhängig.

Da die zu bestimmenden Konstanten nur annährend bekannt zu sein brauchen, konnte die erreichte Genauigkeit in diesem Falle als hinreichend bezeichnet werden.

Es wurde erhalten:

$C_1 = 0{,}2 . 10^{-3}$ Mikrofarad.
$C_2 = 0{,}8 . 10^{-3}$ Mikrofarad.
$C_3 = 3{,}2 . 10^{-3}$ Mikrofarad.
$L_1 = 340 . 10^{-3}$ Henry.

Die Stromkurve einer elektromagnetischen Schwingung ist durch Schwingungszahl n, Anfangsamplitude i_0 und Dämpfungsdekrement Δ definiert. Diese Quantitäten sind von Kapazität, Selbstinduktion und Ohmschem Widerstand abhängig:

$$n = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$$

$$i_0 = \frac{E_0}{LC\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R_2}{4L}}} \, e^{-\frac{R}{2L}t} \sin\left(t\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L}}\right)$$

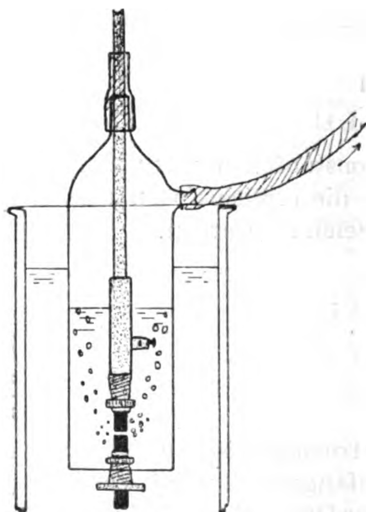
$$\Delta = \frac{\pi}{2} R \sqrt{\frac{C}{L}}$$

Auf die thermischen und elektrischen Verhältnisse im Funken sind ferner Funkenlänge l, Entladungszahl N, Elektrodenfläche a, Elektrodenmetall M und Eigenschaften des umgebenden Mediums von mehr oder weniger grossem Einfluss.

Im folgenden wird der Versuch gemacht, die Kolloidbildung und die Zersetzung des Mediums in ihrer Abhängigkeit von den erwähnten Faktoren zu bestimmen.

Digitized by Google

Die Bestimmungen wurden im allgemeinen derart ausgeführt, dass bei unverändertem Schwingungskreis die Energiezufuhr durch Änderung des Widerstandes im Primärkreise des Induktoriums variiert wurde. Für die dadurch bewirkten verschiedenen Angaben des Hitzdrahtampèremeters wurde die Kolloidbildung und die Zersetzung bestimmt. Dabei kann jedoch die Entladungszahl N weder bestimmt noch konstant gehalten werden. Diese Schwierigkeit dadurch umzugehen, dass man N = 1 zu halten versucht, wie es im allgemeinen bei Messungen mit Kondensatorkreisen üblich ist, dürfte in diesem Falle kaum möglich sein, da die Energiemengen dann zu klein ausfallen. Auf die Bedeutung der Entladungszahl werde ich später zurückkommen.


Fig. 6.

Als Mass für die Zersetzung des Mediums wurde die in gleichen Zeiten entwickelten Gasmengen gewählt. Um dieselben zu bestimmen, wurde über die Elektroden eine kleine Glasglocke geschoben, die mit einem seitlichen Ansatzrohr versehen war. Dieses Rohr wurde durch einen Kautschukschlauch mit einer Gasbyrette verbunden (Fig. 6 u. 7)[1], wo das Volumen in üblicher Weise bestimmt wurde. Um nicht allzu verwickelte Gasgemische zu bekommen, wurde die Gasbyrette mit gleicher Flüssigkeit (Aethyläther) wie das Zerstäubungsgefäss beschickt.

Einfluss von C, L, R, n, i_0, λ.

Als Elektroden dienten zylindrische Stäbe aus Kadmium (diam. 5,6 mm). Das Medium war Aethyläther.

Primärspannung 18 volt.

---

[1] Die photographischen Aufnahmen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn I. NORDLUND.

Digitized by Google

3. $C = 0{,}2 . 10^{-8}$ Mikrofarad.
$L = 340 . 10^{-8}$ Henry.
$R < 2{,}5\ \Omega$.
$l = 0{,}25 \pm 0{,}02$ mm.
$n = 8{,}02 . 10^{6}$.
$\Delta = 0{,}53$.
(Resonanzkurve siehe Fig. 8: I.).

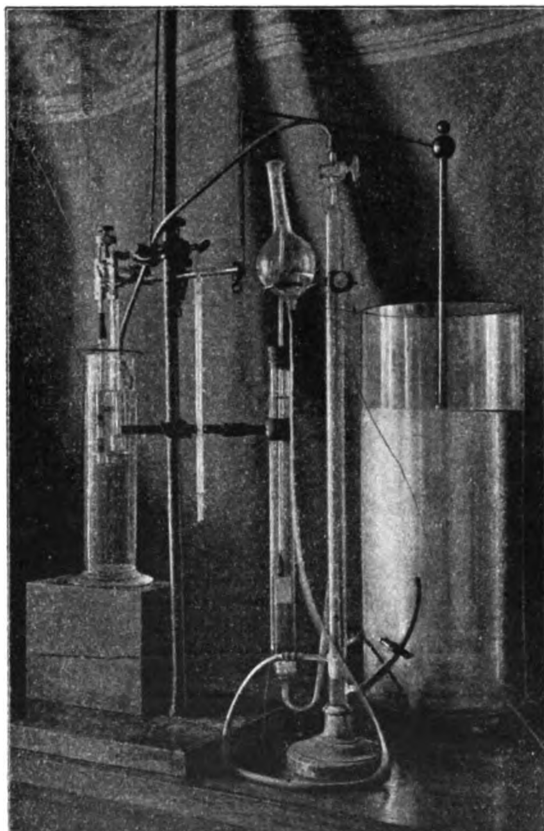


Fig. 7.

Schwingungszahl n und Dämpfungsdekrement Δ wurden mit Hilfe des Wellenmessers in der Weise bestimmt, dass in der Nähe des Resonanzpunktes die Werte des Stromeffektes bei verschiedenen Einstellungen des Kondensators beobachtet wurden. Die Resonanzkurven wurden dann mit $n/n_{res.}$ als

Digitized by Google

Abscissen und $i_{eff}^2/i_{res.eff}^2$ als Ordinaten gezeichnet,[1] und das Dämpfungsdekrement daraus berechnet. Bezüglich experimenteller Vorsichtsmassregeln, Beweise der benutzten Formeln, Ausführung der Berechnungen etc. wird auf die zitierte Arbeit von ZENNECK (Elektromagn. Schwingungen) hingewiesen.[2]

Tab. XI.

Zerstäubung		
i_{eff}	t^m	m
0,20	10	0,0132
		0,0132
0,30	10	0,0263
		0,0261
0,40	5	0,0191
		0,0199
0,50	2	0,0085
	5	0,0220
		0,0225

Wie aus der Tabelle XI hervorgeht, sind die Versuchsfehler mit dieser Apparatanordnung bedeutend herabgedrückt. So konnte ich mich in der Tat mit ein bis zwei Einzelbestimmungen bei jeder Stromstärke begnügen.

Tab. XII.

Zersetzung des Mediums					
i_{eff}	τ	v	t	B	v_0
0,50	2	60,3	16,2	744,0	27,5
0,40	2	45,0	16,6	»	20,2
0,30	2	29.4	16,5	»	13,2
0,20	2	14,6	16,6	»	6,5

Es bedeuten:

v das direkt abgelesene Gasvolumen in cm^3;

t die Temperatur in Celsiusgraden,

[1] Siehe ZENNECK l. c. S. 592, 623, 1008.

[2] Die spezielle Berechnung der Resonanzkurven wurde von meinem Freunde Herrn N. PIHLBLAD ausgeführt.

Digitized by Google

B den Barometerdruck in mm Hg;

v_0 das auf 0° und 760 mm reduzierte und für den Dampfdruck des Aethers (Regnaults Tabellen entnommen) korrigierte Gasvolumen.

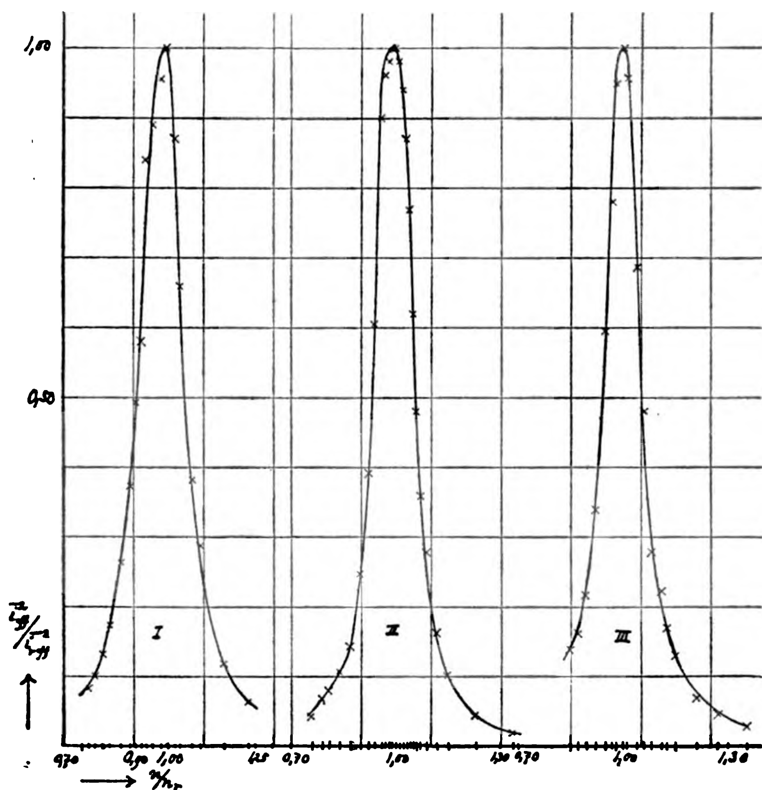


Fig. 8.

C = 0,8. 10^{-3} Mikrofarad.
L = 340. 10^{-8} Henry.
R. < 2,5 Ω.
l = 0,25 ± 0,02 mm.
n = 3,41. 10^{6}.
Δ = 0,69.
(Resonanzkurve siehe Fig. 8: II).

Digitized by Google

Tab. XIII.

Zerstäubung		
i_{eff}	τ	m
0,30	10	0,0168
		0,0143
0,40	5	0,0126
		0,0130
0,50	5	0,0175
		0,0146
		0,0194
0,60	5	0,0201
		0,0245
0,70	5	0,0333
		0,0330
0,80	3	0,0248
		0,0246
0.90	2	0,0185
		0,0196
1,00	2	0,0202
		0,0200
1,10	2	0,0207
		0,0190
		0,0192
1,20	2	0,0205
		0,0180

Tab. XIV.

Zerzetzung des Mediums					
i_{eff}	τ	v	t	B	v_0
0,30	2	15,8	16,6	744,1	7,1
0,40	2	26,8	16,6	»	11,8
0,50	2	35,5	16,4	»	17,4
0,60	2	45,0	16,2	»	20,5
0,70	2	58,4	16,2	»	26,6
0,80	2	69,5	16,2	»	31,7
0,90	1	45,4	15,8	»	21,1
1,00	1	51,5	15,2	»	24,6
1,05	1	56,4	15,2	»	26,9
1,11	1	68,0	16,7	»	30,4

5. Wie ich gelegentlich beobachtete, sind die Versuchsfehler bei höherer Spannung des Primärstromes bedeutend grösser als bei niederer, was wohl derart zu deuten ist, dass die Unterbrechungen bei der höheren Spannung in Folge der Ausbildung von grösseren Lichtbögen nicht so exakt erfolgen. Nachstehende Tabelle XV möge das Gesagte erläutern.

Digitized by Google

Tab. XV.

Zerstäubung		
i_{eff}	τ	m
0,80	2	0,0264
		0,0258
1,00	2	0,0202
		0,0196
1,10	2	0,0216
		0,0246
1,30	2	0,0234
		0,0249

$C = 3{,}2 . 10^{-8}$ Mikrofarad.
$L = 340 . 10^{-8}$ Henry.
$R < 2{,}5\ \Omega$.
$l = 0{,}25 \pm 0{,}02$ mm.
$n = 3{,}41 . 10^{6}$.
$\Delta = 0{,}69$.
Primärspannung = 70 volt.

6. $C = 3{,}2 . 10^{-8}$ Mikrofarad.
$L = 340 . 10^{-8}$ Henry.
$R < 2{,}5\ \Omega$.
$l = 0{,}25 \pm 0{,}02$ mm.
$n = 1{,}82 . 10^{6}$.
$\Delta = 0{,}53$.
(Resonanzkurve Fig. 8: II).

Tab. XVI.

Zerstäubung		
i_{eff}	τ	m
0,80	3	0,0204
		0,0199
0,90	2	0,0178
		0,0175
1,00	2	0,0216
		0,0214
1,10	2	0,0248
		0,0240

Digitized by Google

Tab. XVI (Forts.)

Zerstäubung		
i_{eff}	τ	m
1,20	2	0,0284
		0.0270
1,30	2	0,0324
		0,0330
1,40	2	0,0385
		0,0364
1,50	2	0,0420
		0,0411
1,60	2	0,0474
		0,0462
1,70	2	0,0515
		0,0525
1,80	2	0,0620
		0,0546
		0,0576
1,90	2	0.0606
		0,0610
2,00	2	0,0660
		0,0656
2,10	2	0,0712
		0,0707

Tab. XVII.

Zersetzung des Mediums					
i_{eff}	τ	v	t	B	v_0
0,80	3	60,8	15,3	744,6	29,0
		60,3	15,3	»	28,2
0,90	2	51,2	15,7	»	23,9
		53,2	15,8	»	24,8
1,00	2	62,6	15,9	»	29,1
		62,0	16,1	»	28.5
1,25	1	47,0	14,6	744,1	23,1
1,28	1	46,7	14,8	»	22,7
1,50	1	68,9	15,6	744,6	32,4
	1	63.0	15,8	»	29,3
1,73	1/2	42,0	15,9	»	19,5
1.80	1/2	45.8	16,0	»	21,0

Digitized by Google

7. $C = 0{,}2 . 10^{-8}$ Mikrofarad.
$L = 340 . 10^{-8} + \delta$.
$R = < 2{,}5\ \Omega$.
$l = 0{,}25 \pm 0{,}02$ mm.
$n = 3{,}41 . 10^{6}$.
$\Delta = 0{,}70$.
(Resonanzkurve siehe Fig. 9: I.)

Tab. XVIII.

Zerstäubung		
i_{eff}	τ	m
0,20	10	0,0146
		0,0150
0,30	10	0,0278
		0,0276
0,40	5	0,0197
		0,0214
0,46	5	0,0215
0,50	5	0,0221

8. $C = 3{,}2 . 10^{-8}$ Mikrofarad.
$L = 3{,}1 . 10^{-3}$ Henry.
$R < 3{,}0\ \Omega$.
$l = 0{,}25 \pm 0{,}02$ mm.
$n = 5{,}3 . 10^{4}$ (approx.).

Tab. XIX.

Zerstäubung		
i_{eff}	τ	m
0,20	10	0,0186
		0,0160
0,30	5	0,0152
		0,0161
0,35	5	0,0220
		0,0236
		0,0266
		0,0206

Tab. XX.

Zersetzung des Mediums					
i_{eff}	τ	v	t	B	v_0
0,15	2	19,6	15,0	745,6	9,5
0,20	2	33,0	15,1	»	15,9
0,25	2	47,3	15,2	»	22,7
0,33	1	34,4	15,0	»	16,6
0,33	2	70,8	15,0	»	34,2

Digitized by Google

9. $C = 3{,}2 . 10^{-3}$ Mikrofarad.
$L = 340 . 10^{-8}$ Henry.
$R = 50\ \Omega$.
$l = 0{,}25 \pm 0{,}02$ mm.
$n = 1{,}59 . 10^{6}$.
$\Delta = 1{,}78$.
(Resonanzkurve siehe Fig. 9: II).

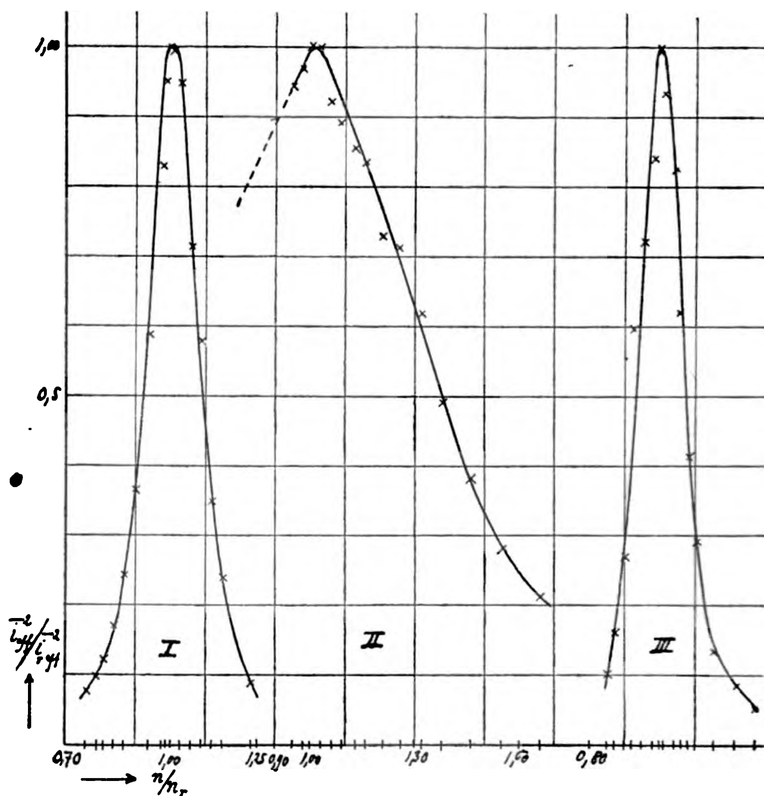


Fig. 9.

Tab. XXI.

Zerstäubung		
ieff	τ	m
0,30	10	0,0095
	5	0,0044
0,40	10	0,0163
	5	0,0093
0,45	5	0,0110
		0,0096

Tab. XXII.

Zersetzung des Mediums					
ieff	τ	v	z	B	v_0
0,30	2	12,9	14,8	745,6	6,3
0,40	2	22,0	14,7	»	10,8
0,50	2	31,7	14,7	»	15,1

Digitized by Google

Einfluss von Funkenlänge Elektrodenfläche, und Medium.

Als Elektroden dienten auch hier Kadmiumstäbe (5,6 mm diam.).

10. $C = 3{,}2.\ 10^{-8}$ Mikrofarad.
$L = 340.\ ^{-8}$ Henry.
$R < 25\ \Omega$.
$l = 0{,}05 \pm 0{,}02$ mm.
$n = 1{,}82.\ 10^{6}$.
$\Delta = 0{,}52$.
(Resonanzkurve siehe Fig. 9: III.)

Tab. XXIII.

Zerstäubung		
i_{eff}	τ	m
0,60	2	0,0105
0,80	1	0,0087
1,00	1	0,0125
1,00	1	0,0128
1,23	1	0,0182
1,40	1	0,0224

Tab. XXIV.

Zersetzung des Mediums					
i_{eff}	τ	v	t	B	v_0
0,40	2	11,5	14,3	748,8	5,8
0,60	2	20,0	14,2	»	10,0
0,80	1	18,2	14,3	»	9,1
1,00	1	27,5	14,3	»	13,8
1,20	1	38,6	14,3	»	19,4
1,30	1	46,8	14,1	»	23,3
1,38	1	50,0	13,9	»	25,5

11. $C = 3{,}2.\ 10^{-8}$ Mikrofarad.
$L = 340.\ 10^{-8}$ Henry.
$R < 2{,}5\ \Omega$.
$i_{eff} = 1{,}00$ ampère.

Tab. XXV.

Zerstäubung		
l	τ	m
0,01	1	0,0155
0,01	1	0,0147
0,05	1	0,0127
0,25	1	0,0105
0,40	1	0,0101
0,40	1	0,0087
0,50	1	0,0086

Digitized by Google

Tab. XXVI.

Zersetzung des Mediums					
l	τ	v	t	B	v_0
0,01	1	25,4	14,3	748,8	12,9
0,05	1	27,5	14,3	»	13,8
0,25	2	62,6	15,9	»	29,1
0,40	1	32,0	14,3	»	16,3
0,50	1	33,5	14,3	»	17,1

12. Um den Einfluss der Elektrodenfläche zu finden, wurden die Zerstäubung für cylindrische Stäbe (Kadmium) von wechselndem Querschnitt untersucht.

$C = 3,2 . 10^{-3}$ Mikrofarad.
$L = 340 . 10^{-8}$ Henry.
$R < 2,5\ \Omega$.
$i_{eff} = 1,00$ ampère.
$l = 0,25 \pm 0,02$ mm.
a = Elektrodenfläche in cm^2.

Tab. XXVII.

Zerstäubung		
a	τ	m
0,246	1	0,0105
0,166	2	0,0220
0,102	2	0,0234
0,053	1	0,0127

Tab. XXVIII.

Zerstäubung des Mediums					
a	τ	v	t	B	v_0
0,246	2	62,0	16,1	744,6	28,5
0,102	1	31,0	14,4	748,8	15,5

Digitized by Google

13. Versuche in verschiedenen Medien.
$C = 3{,}2 . 10^{-8}$ Mikrofarad.
$L = 340 . 10^{-8}$ Henry.
$R < 2{,}5\ \Omega$.
$l = 0{,}25 \pm 0{,}02$ mm.

Tab. XXIX.

Zerstäubung		
Medium	τ	m
Aethyläther	1	0,0115
Isobutylalkohol	1	0,0151
»	1	0,0146
Benzol	1	0,0132
Petroleum	1	0,0117
Luft	2	0,007

Einfluss des Elektrodenmetalls.

Diese Bestimmungen wurden sämtlich mit
$C = 3{,}2 . 10^{-8}$ Mikrofarad
$L = 340 . 10^{-8}$ Henry
$R < 2{,}5\ \Omega$
in Aethyläther ausgeführt.

Die untersuchten Metalle kamen in Stäbe von 5,6 mm Diam. zur Verwendung und waren im allgemeinen möglichst rein von KAHLBAUM bezogen (»Kahlbaum»).

14. Tab. XXX.

Ca (»Kahlbaum»)		
ieff	τ	m
0,70	5	0,0025
1,00	3	0,0030
1,50	2	0,0045

Tab. XXXI.

Zersetzung des Mediums. *Ca.*					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,55	1	15,4	15,5	760,0	7,6
1,00	»	46,3	15,5	»	22,8
1,30	»	74,8	15,5	»	36,8
1,60	1/2	51,2	15,3	»	25,4

Um den Einfluss einer event. Oxydation zu finden, wurden die gleichen Manipulationen, jedoch ohne Zerstäubung, mit den Kalciumstäben ausgeführt. Es ergab sich eine Gewichts-

Digitized by Google

änderung von 0,0001 gr., also innerhalb der Wägungsfehler keine merkliche Veränderung.

Da unter allen hier benutzten Metallen Kalcium das grösste Oxydationsbestreben besitzt, so konnte bei den folgenden Versuchen von dem Einfluss der Oxydation abgesehen werden.

15. Tab. XXXII.

Al (»Kahlbaum»)		
ieff	τ	m
0,80	5	0,0020
1,50	3	0,0058
2,00	5	0,0159
»	2	0,0063

Tab. XXXIII.

Zersetzung des Mediums. *Al.*					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,60	1	12,8	17,2	743,1	5,6
1,00	»	35,2	17,2	»	15,3
1,30	»	59,2	17,0	»	23,2
»	»	58,2	17,0	»	22,8
1,40	»	65,0	17,5	»	27,7
1,50	»	74,8	15,5	»	31,9
1,60	»	84,0	17,0	»	36,8
»	»	84,5	16,9	»	37,0

16. Tab. XXXIV.

Mg (»Kahlbaum»)		
ieff	τ	m
0,90	5	0,0046
1,10	5	0,0068
1,35	3	0,0060
»	1	0,0019
1,65	2	0,0061

Tab. XXXV.

Zersetzung des Mediums. *Mg.*					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,60	1	17,8	17,8	747,0	7,5
0,80	»	30,0	17,8	»	12,7
1,00	»	45,8	17,8	»	19,4
1,30	»	77,0	18,0	»	32,6
1,50	»	94,1	18,0	»	39,9
»	»	93,3	17,8	»	39,5

17. Tab. XXXVI.

Zn (»Kahlbaum»)		
ieff	τ	m
0,80	2	0,0057
»	1	0,0030
1,00	2	0,0082
1,20	1	0,0056
1,40	1	0,0075
1,60	1	0,0092
1,80	1	0,0105
»	1	0,0113

Tab. XXXVII.

Zersetzung des Mediums. *Zn.*					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,68	1	11,8	15,1	762,3	5,9
0,80	»	17,6	15,1	»	8,8
1,00	»	26,6	15,1	»	13,3
1,30	»	42,0	15,1	»	21,1
»	»	41,4	15,1	»	20,7
1,60	»	63,2	15,1	»	31,7

Digitized by Google

18. Tab. XXXVIII.

Sn (»Kahlbaum«)		
ieff	τ	m
0,60	2	0,0056
0,80	1	0,0051
1,00	1	0,0077
1,20	1	0,0109
1,40	1	0,0139
1,60	1	0,0176
1,80	1	0,0211

Tab. XXXIX.

Zersetzung des Mediums. *Sn*.					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,62	1	10,5	15,5	762,3	5,2
0,80	»	17,4	15,3	»	8,8
1,00	»	26,5	15,3	»	13,2
1,20	»	39,0	15,5	»	19,2
1,50	»	52,5	15,2	»	26,3
1,80	»	70,0	15,2	»	35,1

19. Tab. XL.

Pb (»Kahlbaum«)		
ieff	τ	m
0,80	1	0,0132
0,90	1	0,0170
1,00	1	0,0200
1,10	1	0,0237
1,20	1	0,0283
1,40	1	0,0393

Tab. XLI.

Zersetzung des Mediums. *Pb*.					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,60	1	12,3	17,0	759,0	5,6
0,80	»	22,8	17,0	»	10,4
1,00	»	33,0	16,9	»	16,2
1,20	»	41,8	16,9	»	20,6
1,40	»	55,0	16,9	»	27,1
1,60	»	71,8	16,9	»	32,8

20. Tab. XLII.

Tl (»Kahlbaum«)		
ieff	τ	m
0,50	1	0,0087
1,00	1	0,0194
1,40	1	0,0281
2,00	1	0,0453

Digitized by Google

21. Tab. XLIII.

Sb (»Kahlbaum»)		
i_{eff}	τ	m
0,60	1	0,0061
0,80	1	0,0105
1,00	1	0,0147
1,20	1	0,0186
1,40	1	0,0222
1,60	1	0,0268

Tab. XLIV.

Zersetzung des Mediums. *Sb.*					
i_{eff}	τ	v	t	B	v_0
0,60	1	14,2	15,8	758,0	6,9
0,80	»	22,0	15,8	»	10,6
1,00	»	30,5	15,6	»	14,9
1,20	»	38,8	15,6	»	18,9
1,50	»	50,9	15,3	»	25,4
1,60	»	55,6	15,6	»	27,5
»	»	55,2	15,6	»	26,8

22. Tab. XLV.

Bi (»Kahlbaum»)		
i_{eff}	τ	m
0,60	1	0,0092
0,80	1	0,0144
1,00	1	0,0201
1,00	1	0,0186
1,20	1	0,0252
1,40	1	0,0301
1,40	1	0,0297
1,65	1	0,0370

Tab. XLVI.

Zersetzung des Mediums. *Bi.*					
i_{eff}	τ	v	t	B	v_0
0,60	1	11,2	16,8	758,0	5,2
0,80	»	19,3	16,6	»	9,1
1,00	»	29,5	16,6	»	13,9
1,20	»	40,3	16,4	»	19,1
1,40	»	52,4	16,2	»	24,9
1,50	»	63,8	16,8	»	31,4
1,60	»	79,5	16,6	»	37,5
»	»	78,2	16,2	»	37,1

23. Chrom (»Kahlbaum» n. Moissan).
Entladung sehr unregelmässig, bei i_{eff} = 1,20 m etwa 0,0019 gr pro 5 Minuten.

24. Mangan (»Kahlbaum» n. Moissan).
Entladung sehr unregelmässig, Zerstäubung etwa wie bei Chrom.

25. Molybdän (»Kahlbaum» n. Moissan).
bei i_{eff} = 1,70 m = 0,0045 gr. pro 4 Minuten.

Digitized by Google

26. Tab. XLVII.

Fe (0,05 % C)		
ieff	τ	m
1,00	5	0,0013
1,50	5	0,0032
»	5	0,0023

Tab. XLVIII.

Zersetzung des Mediums. *Fe.*					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,73	1	17,3	15,5	760,0	8,5
0,90	»	27,8	15,5	»	13,7
1,20	»	49,3	15,3	»	24,4
1,50	»	71,3	15,3	»	35,4

27. Tab. XLIX.

Co (käufliches)		
ieff	τ	m
1,00	5	0,0031
1,70	2	0,0035

Tab. L.

Zersetzung des Mediums. *Co.*					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,50	1	14,0	16,6	753,0	6,4
»	»	15,3	16,6	»	7,0
0,80	1	29,4	16,6	»	13,5
1,00	1	45,0	16,7	»	20,6
1,10	1	55,2	16,6	»	25,4
1,40	1/2	47,2	16,7	»	21,7
1,50	1/2	53,0	16,7	»	24,3
1,70	1/2	67,2	16,7	»	30,8

28. Tab. LI.

Ni (»Kahlbaum«)		
ieff	τ	m
0,73	3	0,0020
0,90	3	0,0037
1,20	2	0,0036
1,50	2	0,0064
»	»	0,0062

Tab. LII.

Zersetzung des Mediums. *Ni.*					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,70	1	19,9	15,5	756,6	9,7
0,90	»	29,5	15,5	»	15,1
1,10	»	45,2	15,6	»	23,1
1,30	»	65,5	15,7	»	33,3
1,50	»	76,8	15,3	»	39,7

Digitized by Google

29. Tab. LIII.

Cu (elektrolytisches)		
ieff	τ	m
1,00	5	0,0027
1,50	5	0,0051
2,00	5	0,0075
»	»	0,0072
»	»	0,0074

Tab. LIV.

Zersetzung des Mediums. *Cu.*					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,55	1	15,2	16,7	743,1	6,8
0,95	1	33,0	17,0	»	14,5
1,00	1	35,0	17,0	»	15,4
1,30	1	51,5	17,0	»	22,6
1,70	1	84,6	16,9	»	37,1
»	1	84,4	17,0	»	37,0

30. Tab. LV.

Ag(käufl. »reines Silber»)		
ieff	τ	m
1,00	5	0,0030
1,50	5	0,0065
»	5	0 0067

Tab. LVI.

Zersetzung des Mediums. *Ag.*					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,67	1	13,1	15,5	760,0	6,4
0,90	1,15	27,3	15,5	»	13,4
1,30	1	45.2	15,6	»	22,1
1,45	1	60,1	15,6	»	29,4

31. Tab. LVII.

Au(käufl. »reines Gold»)		
ieff	τ	m
0,64	5	0,0052
1,00	2	0,0052
1,50	2	0,0106
2,00	2	0,0165
»	2	0,0167

Tab. LVIII.

Zersetzung des Mediums. *Au.*					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,50	1	11,9	16,0	753,0	5,6
0,80	1	23,3	16,0	»	11,0
1,10	1	44,3	16,0	»	20,9
1,40	1/2	32,2	16,0	»	15,2
1,70	1/2	44,3	16,0	»	20,9

Digitized by Google

32. Tab. LIX.

Pt (käufl. Platin)		
ieff	τ	m
1,00	4	0,0046
1,30	2	0,0038
1,50	2	0,0065
1,60	2	0,0078
1.75	2	0,0107

Tab. LX.

Zersetzung des Mediums. *Pt.*					
ieff	τ	v	t	B	v_0
0,68	1	14,8	16,1	752,5	7,4
1,00	1	38,0	16,1	»	18,9
1,20	1	49,6	16,1	»	24,7
1,30	1	59,3	15,9	»	28,1
»	»	57,7	16,1	»	27,5
»	»	58,3	16,1	»	27,4
1,40	1	67,3	15,9	»	32,6
1,50	1/2	43,9	15,8	»	20,9
1,60	1/2	46,8	15,5	»	22.6

* * *

Dritte Messungsreihe.

(Gleichstrom.)

Bei Verwendung von Gleichstrom sind genaue quantitative Untersuchungen über die Zerstäubung nur schwer aus-

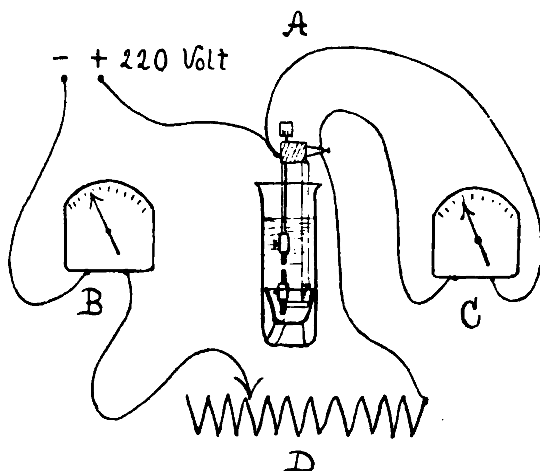


Fig. 10.

führbar. Beschränkt man sich jedoch auf kleine Stromstärken, so lassen sich unter Innehalten gewisser Vorsichtsmassregeln derartige Versuche anstellen. Ich habe auch eine Reihe

Digitized by Google

solcher Messungen ausgeführt, um einen zahlenmässigen Vergleich zwischen dem Gleichstromlichtbogen und der oszillatorischen Entladung in Bezug auf deren Verwendbarkeit zur Herstellung kolloidaler Lösungen zu gewinnen.

Die Versuchsanordnung ist aus Fig. 10 zu ersehen.

A ist der Funkenmikrometer, B ein Präzisionsampèremeter (SIEMENS & HALSKE), C ein Präzisionsvoltmeter (SIEMENS & HALSKE) und D ein Regulierwiderstand. Der Strom wurde dem städtischen Netz (220 volt) entnommen.

Der Gleichstrom zerstäubt im allgemeinen seine Elektroden nicht quantitativ bis zur kolloidalen Zerteilung. Es wird vielmehr noch eine gewisse Menge Metallkügelchen verschiedener Grösse produziert. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss der Einfluss dieses Vorgangs in Betracht gezogen werden. Im Zerstäubungsgefässe wurde deshalb eine Porzellanschale derart unter den Elektroden angebracht, dass die abgeschiedenen Metallkügelchen sich dort ansammelten und nachher gewogen werden konnten. Die Versuche wurden im übrigen ganz so wie bei den vorigen Messungen ausgeführt.

Tab. LXI enthält die Resultate einiger Messungen mit Kadmiumelektroden und konst. Bogenlänge l = 0,05 mm.

Es bedeuten
V die Elektrodenspannung in Volt
m_k den Gewichtsverlust der Kathode
m_a » » » Anode
m die Masse des gebildeten Kolloids
d. h. die gesamte Gewichtsabnahme der Elektroden, vermindert um das Gewicht der abgeschiedenen Metallkügelchen.

Tab. LXI.

i	τ	V	m_k	m_a	m
0,30	5	20	0,0174	— 0,0077	0,0097
0,40	5	22	0,0241	— 0,0113	0,0128
0,50	3	22	0,0154	— 0,0052	0,0102
0,60	2	22	0,0111	— 0,0017	0,0089
0,70	2	22	0,0048	0,0101	0,0134
0,80	2	25	0,0138	0,0121	0,0176
0,90	↓	Zerstäubung sehr unregelmässig.			

Medium: Aethyläther.

Digitized by Google

Ferner wurde die Zersetzung des Mediums und die Zerstäubung in ihrer Abhängigkeit von der Bogenlänge untersucht.

Die Zerstäubungsbestimmungen sind infolge der obenerwähnten Fehlerquellen recht ungenau und sind nur angeführt worden, um eine Vorstellung von der Grössenordnung beizubringen; die Beobachtungen über die Zersetzung des Mediums sind dagegen viel genauer. Medium war Aethyläther.

$$i = 1{,}00 \text{ Ampère}$$
$$V = 25\text{—}30 \text{ Volt.}$$

Tab. LXII.

Zerstäubung. *Cd.*		
l	τ	m
0,01	1	0,0151
0,05	1	0,0138
0,10	1	0,0163

Tab. LXIII.

Zersetzung des Mediums. *Cd.*					
l	τ	v	t	B	v_0
0,01	1	31,1	14,8	762,0	15,9
0,05	1	36,2	14,8	»	18,5
0,10	1	58,0	15,1	»	29,1
0,15	1/2	44,0	16,0	»	21,3

* * *

Resultate.

Gehen wir nun zur Besprechung des Beobachtungsmaterials über. Die Messungen können zur Beantwortung folgender Fragen dienen:

1) der Abhängigkeit des Verhältnisses zwischen Kolloidbildung und Zersetzung des Mediums von den Versuchsbedingungen, besonders von der elektrischen Entladungsform (Optimum für die Kolloidbildung)

2) der Zerstäubbarkeit oder »kathodischen Härte» der verschiedenen Metalle

3) der zersetzenden Wirkung der verschiedenen Metalle auf das Medium oder »Lösungsmittel».

Als unabhängige Veränderliche ist bei sämtlichen Versuchsreihen das Quadrat der effektiven Stromstärke benutzt. Die effektive Stromstärke wurde an Hitzdrahtampèremetern abgelesen. Nun sind bekanntlich die Angaben eines solchen

Digitized by Google

Instruments bei gedämpften Schwingungen von vielen Faktoren abhängig, unter denen Entladungszahl, Wechselzahl und Dämpfung besonders wichtig sind.[1] Wechselzahl und Dämpfung konnten in jedem Falle bestimmt werden, — worauf im folgenden entsprechende Rücksicht genommen wird, was hinsichtlich des Einflusses der Entladungszahl N viel schwieriger war. Sie ist von den Induktionskonstanten und der

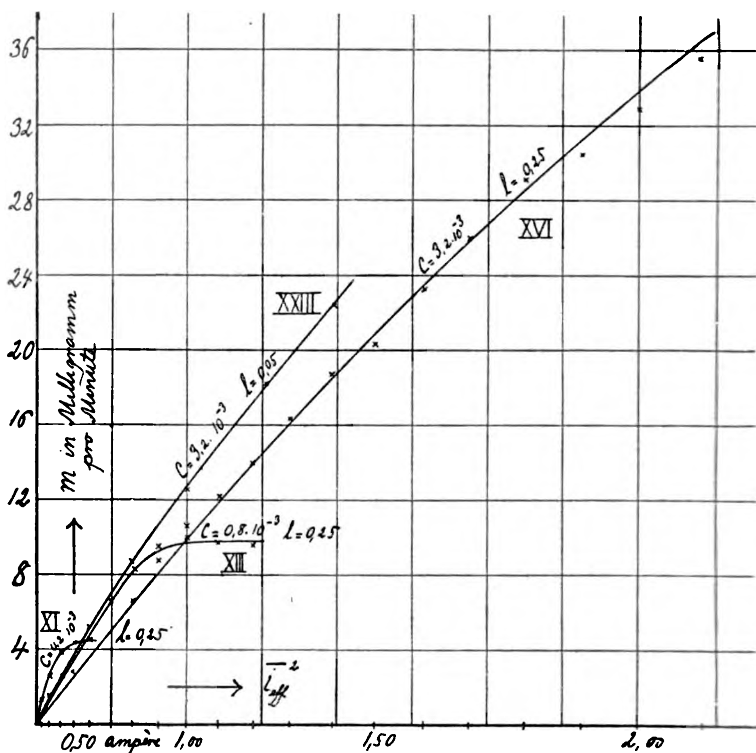


Fig. 11.

Energiezufuhr im Primärkreise fast ausschliesslich abhängig. Bei meinen Versuchen wurde die effektive Stromstärke durch Änderung des Widerstandes im Primärkreise reguliert, so dass N hier mit i_{eff} wächst. Da nun die Angaben von Hitzdrahtinstrumenten mit wachsendem N zu hoch ausfallen, so sind die höheren Werte von i_{eff} etwas zu vermindern, um mit den übrigen direkt verglichen werden zu können. Dies erklärt

[1] Vergl. ZENNEK l. c.

Digitized by Google

zum Teil die in den Diagrammen auftretende stärkere Krümmung der Kurven bei hohen Stromstärken.

Die Kurven XI, XIII, XVI in Fig. 11 erläutern den Einfluss der Kapazität. Bei gleichen effektiven Stromstärken nimmt die Kolloidbildung mit steigender Kapazität ab. Die Form der Kurven ist dieselbe wie in der ersten Messungsreihe. Die aus den Hitzdrahtinstrumenten abgelesenen Stromstärkequadrate entsprechen bei den kleineren Kapazitäten d. h. höheren

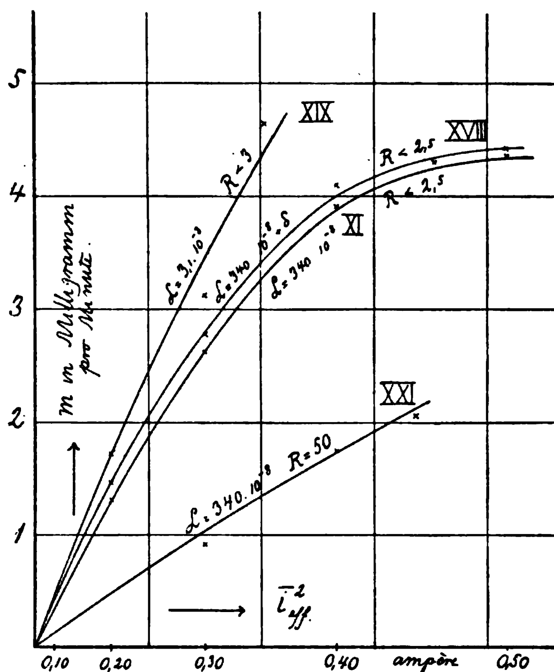


Fig. 12.

Schwingungszahlen kleineren Energiemengen. Eine diesbezügliche Korrektion würde die Differenzen zwischen den Zerstäubungskurven für die verschiedenen Kapazitäten nur erhöhen. Die Dämpfung ist fast konstant.

Um zu sehen, ob die verschiedene Zerstäubung vielleicht mit der Schwingungszahl in naher Beziehung steht, wurde die Schwingungszahl durch passende Veränderung der Selbstinduktion unter Beibehalten der Kapazität $C = 0{,}2 . 10^{-8}$ Mikrofarad bis zu $1{,}82 . 10^{6}$ herabgedrückt. In diesem Falle wurde jedoch keineswegs die Kurve XVI, sondern XVIII erhalten,

Digitized by Google

die etwas (allerdings innerhalb der Fehlergrenzen) oberhalb XI liegt (siehe Fig. 12). Die veränderte Zerstäubung kann also nicht ausschliesslich von der veränderten Schwingungszahl herrühren. Es scheint vielmehr, dass die Selbstinduktion in XVIII die Zerstäubung erhöht hat.

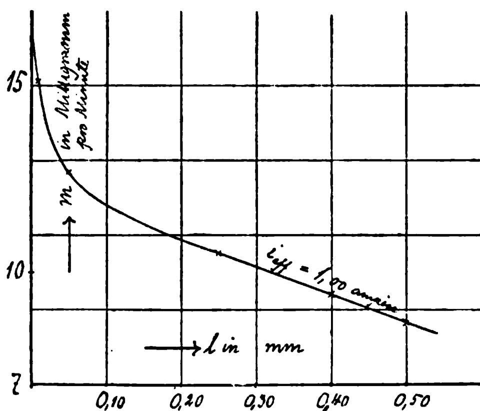


Fig. 13.

Um den Einfluss der Selbstinduktion weiter zu verfolgen, wurde eine Spule von 3,1. 10^{-8} Henry eingeschaltet. Die Zerstäubung wird dadurch beträchtlich erhöht wie aus Fig. 12 XIX zu ersehen ist.

Man darf also schliessen, dass die Kolloidbildung bei gleichen Stromstärken mit steigender Kapazität sich vermindert, mit steigender Selbstinduktion dagegen sich vermehrt.

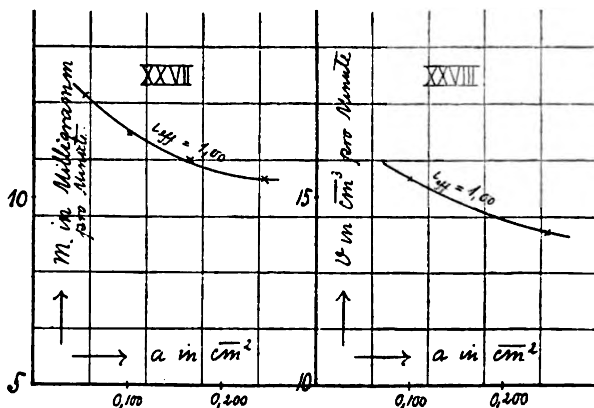


Fig. 14.

Bei diesen Messungen ist die Dämpfung fast konstant und relativ niedrig gewesen. Die Versuche mit intermittierenden Strömen (erste Messungsreihe 2) liessen vermuten, dass die Kolloidbildung mit zunehmender Dämpfung vermindert

Digitized by Google

wird. Kurve XXI (Fig. 12), die mit 50 Ω im Schwingungskreise ($\Delta = 1{,}78$) erhalten wurde, zeigt, dass dies wirklich der Fall ist.

Die Zerstäubung ist ferner von der Funkenlänge, wie Fig. 11 und 13 zeigen, in hohem Grade abhängig, und zwar derart, dass sie mit abnehmender Funkenlänge rasch zunimmt. Dies ist, wie wir weiter unten sehen werden, für die Herstellung von kolloidalen Lösungen von erheblicher Bedeutung. Auch die Grösse der Elektrodenfläche übt einen merklichen, wenn auch nicht sehr grossen Einfluss aus (Fig. 14).

Es ergibt sich ferner, dass der Verlauf der Zerstäubungskurven des Gleichstromlichtbogens innerhalb der Fehlergrenzen mit demjenigen der oszillatorischen Entladung als übereinstimmend zu betrachten ist.

Bei $C = 3{,}2 \cdot 10^{-8}$ Mikrofarad, $L = 340 \cdot 10^{-8}$ Henry, $\Delta = 0{,}5$, $l = 0{,}05$ mm fallen die beiden Kurven in der Tat zusammen (Fig. 15).

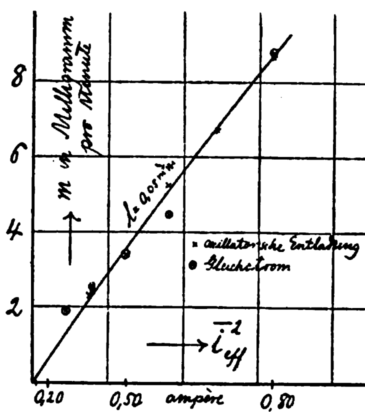


Fig. 15.

Das Medium, in dem die Zerstäubung verläuft, hat auf die Grösse derselben nur geringen Einfluss. Tab. XXIX enthält einige Messungen in verschiedenen organischen Flüssigkeiten. Andererseits ist bekanntlich der Sprung in der Zerstäubung zwischen Flüssigkeiten und Gasen (bei Normaldruck) ausserordentlich gross (vergl. Tab. XXIX Luft—Isobutylalkohol).

Bei den Versuchen mit Gleichstrom konnte ferner das verschiedene Verhalten der Kathode und Anode beobachtet werden (Tab. LXI). Für kleinere Stromstärken nimmt das Gewicht der Kathode ab, das der Anode zu, was davon herrührt, das die obenerwähnten Metallkügelchen von Kathode zu Anode transportiert werden und mit der Anode verschweissen. Die eigentliche Zerstäubung scheint an die Kathode gebunden zu sein.[1] Mit wachsender Stromstärke beginnt auch die Anode an Gewicht zu verlieren.

[1] Vergl. BREDIG, Anorganische Fermente.

Digitized by Google

Von ungleich grösserer Bedeutung als die Absolutwerte der Zerstäubung ist für die Kolloidsynthese das Verhältnis zwischen Zerstäubung und Zersetzung des Mediums. Durch Verlängerung der Zerstäubungszeit lässt sich ja immer die gewünschte Kolloidmasse gewinnen, die Hauptsache ist, dass das Medium — das »Lösungsmittel» — dabei möglichst geringe Zersetzung erleidet.

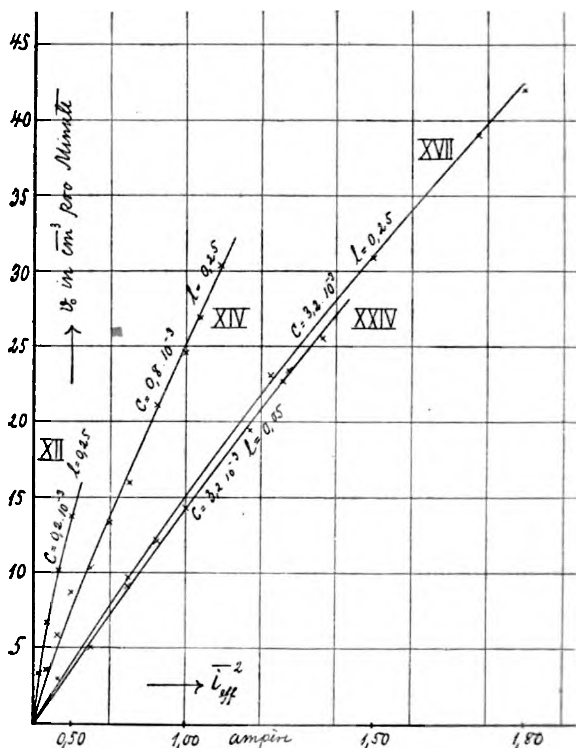


Fig. 16.

Die Zersetzungsprodukte können in drei Klassen eingeteilt werden:

1) Kohlenstoff (kolloidal »gelöst»?)[1]
2) Flüssige Produkte (molekular gelöst)
3) Gase.

Für die Herstellung reiner kolloidaler Lösungen ist die Kohlenstoffabscheidung möglichst herabzudrücken. Da jedoch

[1] Vergl. DEGEN Diss. Greifswald 1903.

Digitized by Google

aller Wahrscheinlichkeit nach die verschiedenen Zersetzungsprodukte unter einander in konstanten Verhältnissen stehen, so kann auch das Volumen des gebildeten Gases als Mass für die Kohlenstoffabscheidung d. h. für die Reinheit der gebildeten kolloidalen Lösung angesehen werden.

Die Fig. 16, 17, 18 enthalten die Zersetzungskurven für die oben besprochenen verschiedenen Versuchsbedingungen. Mit steigender Kapazität verkleinert sich die Zersetzung, sie

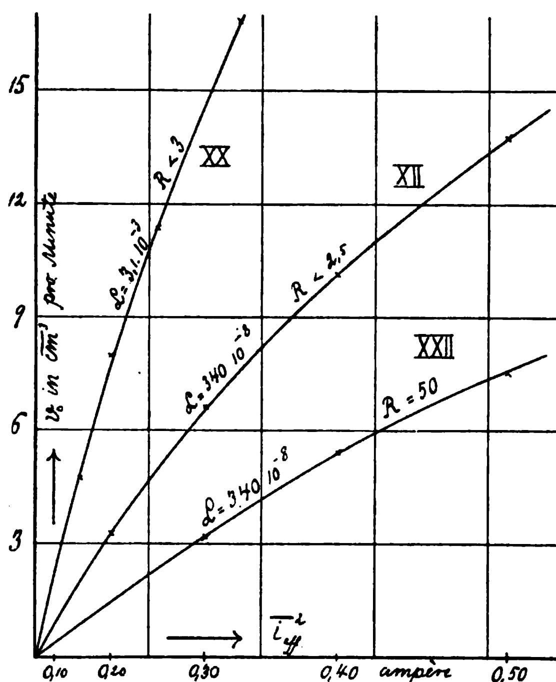


Fig. 17.

wächst mit Selbstinduktion und Dämpfung. Der bei den Zerstäubungskurven auftretende asymtotische Verlauf für hohe Stromstärken findet sich hier nicht wieder. Die Zersetzung wächst vielmehr fast proportional dem Quadrate der effektiven Stromstärke. Die kleinen Abweichungen können zum Teil durch den obenerwähnten Einfluss der Entladungszahl erklärt werden.

Besonders interessant ist der Einfluss der Funkenlänge. Bei oszillatorischen Entladungen wächst die Zersetzung sehr

Digitized by Google

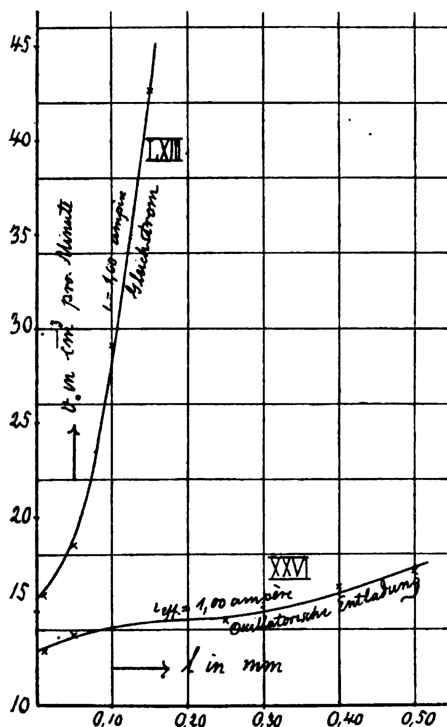


Fig. 18.

langsam (Fig. 18 XXVI), bei Gleichstromlichtbogen dagegen ausserordentlich rasch (Fig. 18 LXIII). Es scheint, dass eben hier die Hauptschwäche des Gleichstromlichtbogen hinsichtlich dessen Verwendbarkeit zur Herstellung kolloidaler Lösungen zu suchen ist. Bei der geringsten Vergrösserung der Bogenlänge steigt die Zersetzung um enorme Beträge, während bei der oszillatorischen Entladung die Funkenlänge bis zu 0,50 mm und noch höher gewählt werden kann, ohne dass die Zersetzung erheblich zunimmt.

Um das Resultat noch etwas übersichtlicher zu gestalten, kann man den Begriff spezifische Zersetzung $= \frac{v_0}{m}$ einführen. Das Optimum für die Herstellung einer kolloidalen Lösung liegt dort, wo die spez. Zersetzung möglichst klein ist.

Die Abhängigkeit der spez. Zersetzung von Kapazität, Selbstinduktion und Dämpfung ist aus Fig. 19, 20, 21 zu ersehen.

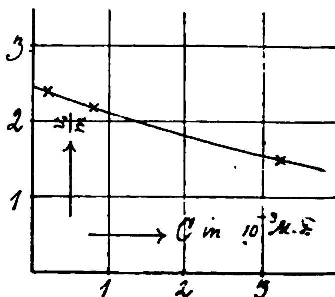


Fig. 19.

Es können also folgende empirische Regeln aufgestellt werden:

Die spez. Zersetzung verkleinert sich mit steigender Kapazität, wächst mit steigender Selbstinduktion, steigender Dämpfung und steigender Funkenlänge. Sie ist unabhängig von der Grösse der Elektrodenfläche. (Fig. 14).

Digitized by Google

Die spez. Zersetzung ist von der Entladungsform in hohem Grade abhängig. Sie ist am kleinsten bei der oscillatorischen Entladung.

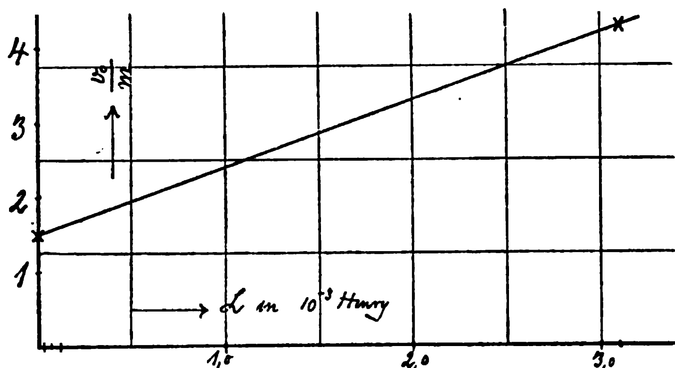


Fig. 20.

Für eine theoretische Behandlung dieser Fragen scheint mir die Zeit noch nicht gekommen zu sein. Es werden noch viele rein physikalische Untersuchungen über die bisher sehr wenig studierten Entladungen in Flüssigkeiten erforderlich sehr, ehe wir die Erscheinungen überblicken können. Ich will hier nur auf einen Gesichtspunkt aufmerksam machen, der wenigstens vorläufig zum besseren Verständnis der Verhältnisse beitragen kann.

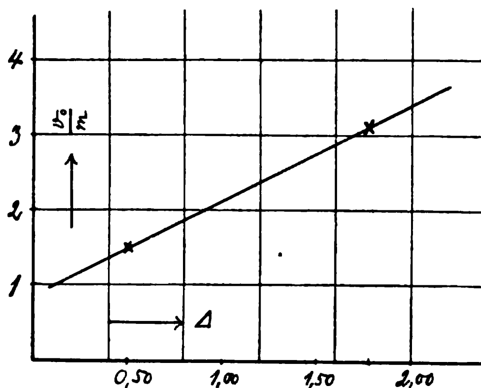


Fig. 21.

Der Zustand im Wechselstromlichtbogen ist bekanntlich abwechselnd stabil und labil. Während des labilen Zustandes ist die Stromstärke praktisch gleich null und der Bogen folglich erloschen (Fig. 22).[1]

---

[1] BLONDEL, Comptes rend. 127. s. 1016 (1898.)

Digitized by Google

Durch Einführung von Selbstinduktion in die Leitung wird nach GRANQVIST[1] die Zeit des labilen Zustandes immer kleiner, so dass bei grosser Selbstinduktion die Stromkurve eine fast sinusoïdale Form annimmt (Fig. 23).

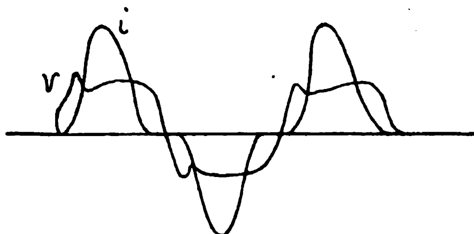


Fig. 22.

Für Wechselströme hoher Frequenz findet GRANQVIST,[2] dass für Entladungskreise mit hinreichend grosser Funkenstrecke die Stromkurve sich aus einzelnen Teilen zusammensetzt, die von einander durch Bezirke getrennt sind, wo die Stromstärke null und der Bogen erloschen ist.

Es ist einleuchtend, dass die Abkühlung der Elektroden bei abwechselnd stabilen und labilen Zuständen viel vollständiger wird und es ist ja wahrscheinlich, dass die spezifische Zersetzung des Mediums dann bedeutend kleiner wird. Mit steigender Funkenlänge wird zwar der labile Zustand verlängert, was eine verminderte Zersetzung zur Folge haben sollte, aber die dadurch vergrösserte Berührungsfläche zwischen Bogen und Flüssigkeit wirkt auf die Zersetzung in entgegengesetzter Richtung ein. Ein Umstand, der noch dafür spricht, dass es wirklich die Abkühlung während des labilen Zustandes ist, die das Medium vor allzugrosser Zersetzung schützt, liegt in der enormen Steigerung der Zersetzung mit steigender Bogenlänge bei dem Gleichstromlichtbogen. (Fig 18.)

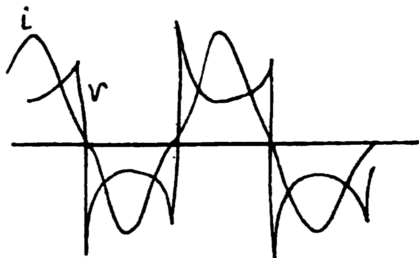


Fig. 23.

Dies scheint mir als eine recht plausible Erklärung für die grossen Vorteile, welche die oscillatorische Entladung für die Herstellung kolloidaler Lösungen bietet. Ströme

[1] GRANQVIST, Der elektrische Lichtbogen, Upsala 1903, s. 45.
[2] GRANQVIST, Bihang till K. Sv. Vet.-Ak. Handl. Bd. 26 Af. I N:o 9 (1901).

Digitized by Google

von niederer Frequenz sind nicht anwendbar, weil in diesem Falle ein Lichtbogen zwischen Metallen wegen des grossen Wärmeleitungsvermögens der Elektroden überhaupt nicht erzeugt werden kann.[1]

Man darf also die Behauptung aussprechen, dass von allen in Betracht kommenden Entladungsformen die oszillatorische die weitaus grössten Vorteile für die fraglichen Zwecke bietet, und zwar unter Innehalten folgender Vorsichtsmassregeln, die das Optimum definieren:

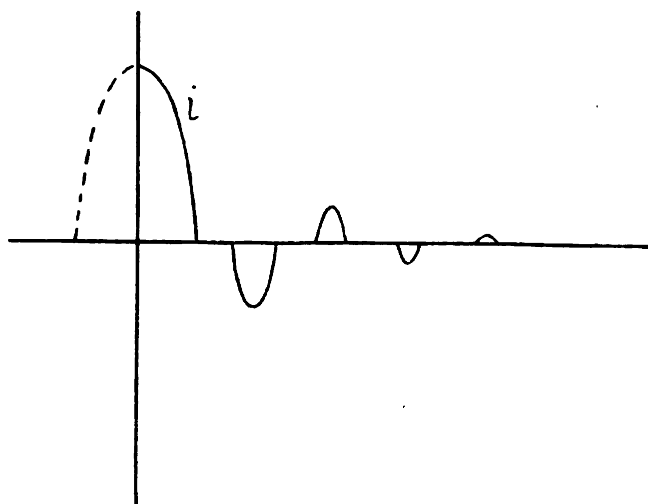


Fig. 24.

Kapazität möglichst gross
Selbstinduktion möglichst klein
Ohmscher Widerstand » »
Funkenlänge » »

* * *

Bezüglich der »kathodischen Härte» oder der Zerstäubbarkeit der Metalle (Fig. 25, 26) habe ich keine allgemeine Gesetzmässigkeiten auffinden können. Die Reihenfolge der Metalle stimmt weder mit dem CROOKES'schen Schema für

[1] GRANQVIST, Der elektrische Lichtbogen s. 40.
[2] Proc. Roy. Soc. 50, 88 (1891).

Digitized by Google

Fig. 25.

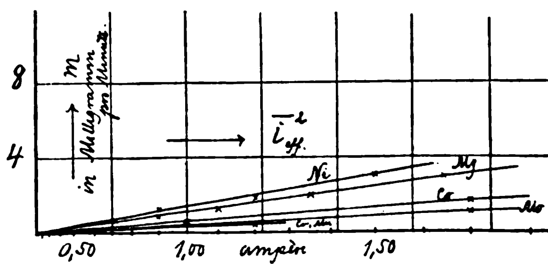


Fig. 26.

die Kathodenzerstäubung in Vakuum, noch mit demjenigen von GRANQVIST[1] und HOLBORN & AUSTIN[2] überein. Es scheint mir, dass man es hier mit einer Erscheinung zu tun hat die

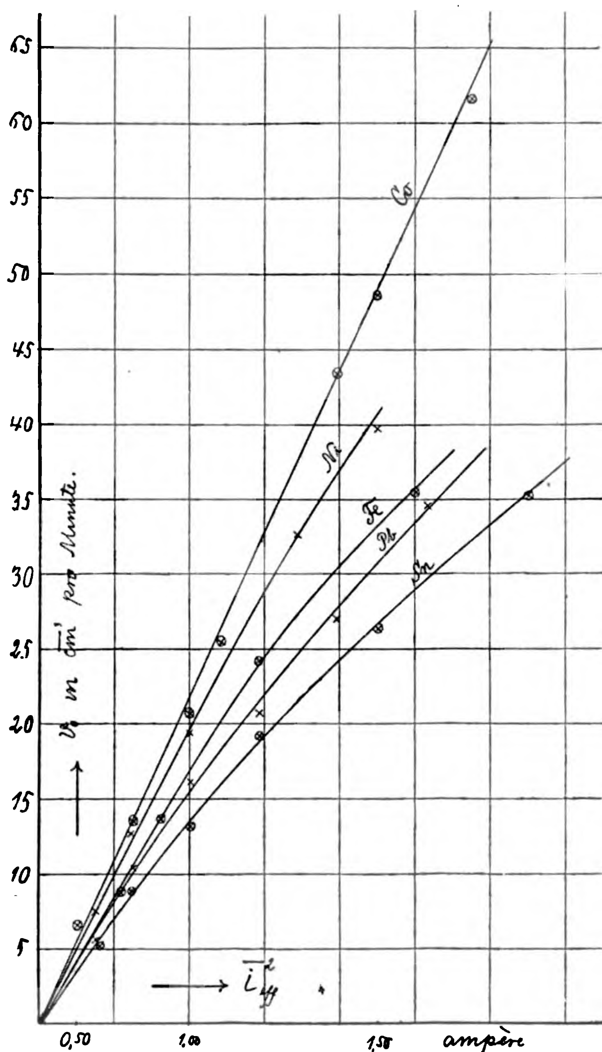


Fig. 27.

[1] GRANQVIST, K. Svenska Vet. Akad. Förh. 1897, 1898, 55. 709.

[2] HOLBORN u. AUSTIN, Wissensch. Abh. d. Physikal.-Techn. Reichsanst. B. IV. 1. vergl. auch KOHLSCHÜTTER u. MÜLLER Z. f. Elektrochemie 1906. s. 365.

Digitized by Google

von vielen Faktoren abhängig ist. Folgende einzelne Regelmässigkeiten verdienen jedoch erwähnt zu werden:

1) In den Vertikalreihen des periodischen Systems steigt die Zerstäubung mit steigendem Atomgewicht und zwar viel rascher als das letztere,

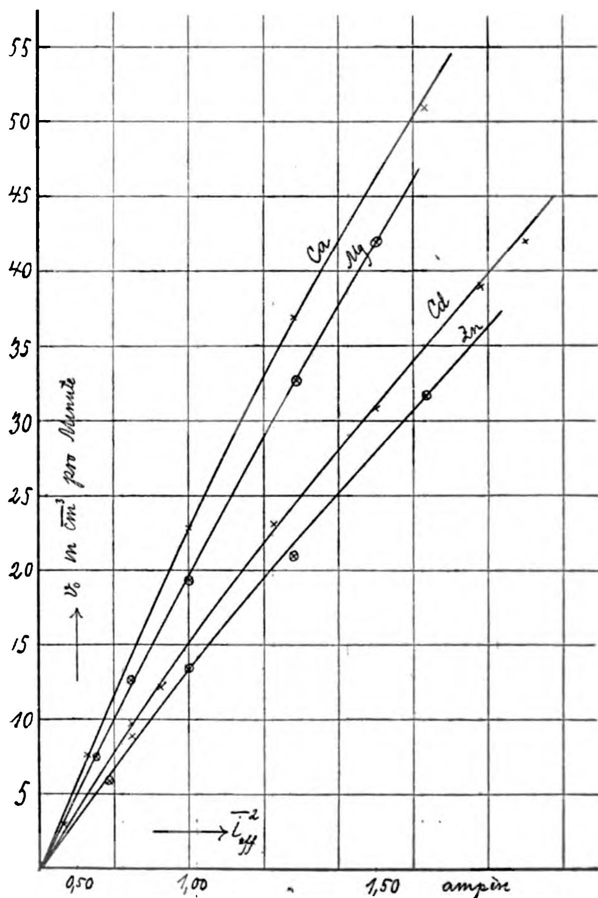


Fig. 28.

z. B. Kupfer, Silber, Gold, Magnesium, Zink, Kadmium. Aluminium, Tallium, Antimon, Wismuth, Nickel, Platin.

Digitized by Google

2) Bei naheverwandten Metallen ist die Zerstäubung annähernd gleich gross,

z. B. Molybdän, Chrom, Mangan, Eisen.[1]

* * *

Die Zersetzung des Mediums ist von der Natur des Elektrodenmetalles abhängig. Auch hier lassen sich gegenwärtig

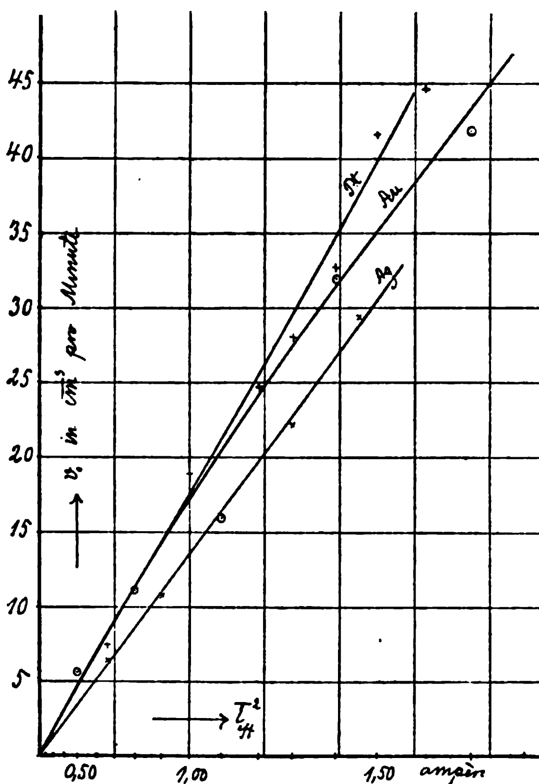


Fig. 29.

nur einzelne Regelmässigkeiten erkennen. So ist die Zersetzung bei den extrem positiven Metallen wie Kalzium und Mag-

[1] Über einige Zerstäubungsversuche mit verschiedenen Eisen- und Stahlproben, die gezeigt haben, dass die Zerstäubung mit zunehmendem Gehalt an Kohlenstoff kontinuierlich zunimmt, mit steigendem Gehalt an Silizium abnimmt, werde ich an anderer Stelle berichten.

Digitized by Google

nesium bedeutend grösser als bei den negativen, so auch bei solchen die als starke Katalysatoren bekannt sind: Kobalt, Nickel und Platin. Antimon, Wismuth und Zinn wirken am geringsten auf das Medium. Die gefundenen Zersetzungskurven werden besonders für spätere Untersuchungen über

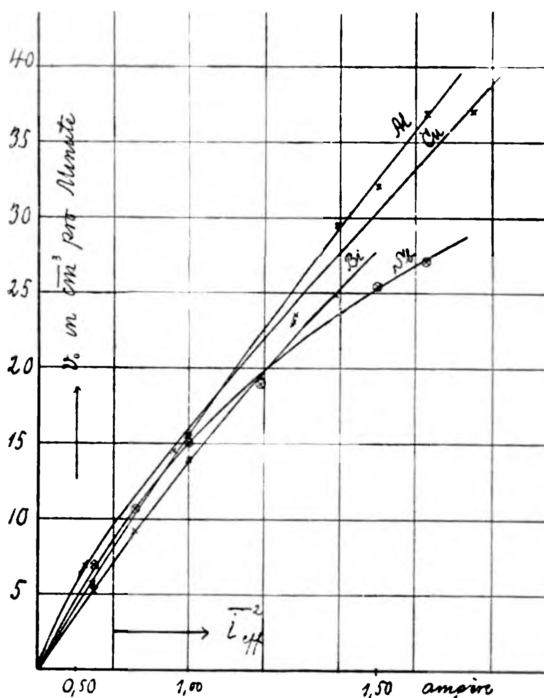


Fig. 30.

die Zersetzungsprodukte organischer Flüssigkeiten unter dem Einflusse elektrischer Entladungen von Nutzen sein.

* * *

Die vorstehenden Untersuchungen wurden in dem neuen Universitäts-Laboratorium des Chemischen Instituts zu Upsala ausgeführt und es ist mir eine Pflicht, dem Direktor desselben, Herrn Professor Dr. O. Widman, für die Bereitwilligkeit, mit der er die erforderlichen, recht kostspieligen Apparate und Materialien zu meiner Verfügung gestellt hat, m-

Digitized by Google

nen ergebnesten Dank zu sagen. Einige Instrumentkonstanten habe ich in dem Laboratorium des hiesigen Physikalischen Instituts bestimmt; sowohl für die gute Unterstützung, die mir dabei zu Teil geworden ist, als auch für viele wertvolle Ratschläge möchte ich dem Direktor des Instituts Herrn Professor Dr. K. Ångström sowie Herrn Professor Dr. G. Granqvist auch an dieser Stelle besonders danken.

Upsala, Chemisches Universitäts-Laboratorium, Jan. 1907.



Tryckt den 1 juli 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

INNEHÅLL.

[1]) Das Spektrum ist auf der Tafel leider umgekehrt gedruckt worden.

Utgifvet den 18 juli 1907.

Uppsala 1907. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google